This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

PROPERTY OF THE
University of Michigan Libraries
1817
ARTES SCIENTIA VERITAS

Chem. lib.
QD
1
.C625

Chemisches

Central-Blatt

für

1866.

Neue Folge. Elfter Jahrgang.

I. Band.

No. 1—35.

LEIPZIG,
Leopold Voss.

Wöchentlich erscheinen 1—2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 1. Neue Folge. 11. Jahrg. 3. Januar 1866.

Inhalt. Ueber die Bestandtheile der Seide, von Dr. Emil Cramer. — Ueber die Zusammensetzung und die Constitution des Topases, von Rammelsberg. — Ueber die Bestimmung der Harnsäure und deren Menge im menschlichen Harne, von Arthur H. Hassall. — Unterlagen zum Erhitzen über Gasflammen, nach Fresenius.

Ueber die Bestandtheile der Seide,

von Dr. Emil Cramer.

Man nimmt gewöhnlich nach den Untersuchungen von Mulder in der Seide einen Eiweissgehalt von circa 24 p. c. an. Um zu erfahren, ob wirklich dasselbe als Bestandtheil der Seide zu betrachten sei, stellte der Verf. einen Versuch mit frischen Cocons an, da durch den Tödtungsprocess der Puppen das Eiweiss nothwendig gerinnen muss und daher das Albumin in der rohen Seide nicht mehr durch seine charakterischsten Eigenschaften nachgewiesen werden kann. Das nicht geronnene Albumin ist bekanntlich dadurch charakterisirt, dass es in Wasser löslich ist, dass es weder freiwillig noch auf Zusatz von Essigsäure gerinnt, dass es aber durch Erhitzen der Lösung in den coagulirten Zustand übergeht. Eine Anzahl zerschnittener Cocons wurde nach Entfernung der noch lebenden Puppen bei einer Temperatur von 40—50° vorsichtig mit Wasser extrahirt, dasselbe dann abgegossen und bei derselben Temperatur concentrirt. Die so erhaltene Flüssigkeit enthielt Seidenleim, coagulirte aber nicht beim Kochen, und erzeugte auch mit Ferrocyankalium und etwas Essigsäure keinen Niederschlag, so dass die Abwesenheit von Albumin dadurch erwiesen zu sein scheint.

Den Fibroin-Gehalt der Seide bestimmte Mulder zu 53—54 p. c. dadurch, dass er die rohe Seide mit concentrirter Essigsäure auskochte

und den Rückstand nach dem Auswaschen als reines Fibroin wog. Der Verf. erhielt dagegen 66 p. C., indem er das Fibroin auf einem anderen Wege isolirte. Die bei 120° getrocknete Seide wurde nämlich im Papin'schen Digestor sechs Mal nach einander zwei bis drei Stunden lang bei dem Drucke von drei Atmosphären mit Wasser ausgezogen, wobei die Verdampfungsrückstände der letzten Auskochungen nur sehr unbedeutend waren. Auch Aether zog blos noch Spuren fettähnlicher Körper aus. Wurde dagegen das Fibroin längere Zeit der Luft ausgesetzt, so konnte auf gleiche Weise ungefähr doppelt so viel in Wasser lösliche Substanz erhalten werden.

Der bedeutende Unterschied zwischen seinem und dem Mulder'schen Resultate bestimmte den Verf., fernerweit zu untersuchen, ob sich dem analysirten Fibroin noch durch Behandlung mit Essigsäure ein Stoff entziehen lasse, der mit dem Mulder'schen Albumin verglichen werden konnte. Wäre dies der Fall gewesen, so hätte die Zusammensetzung nach der Behandlung mit Essigsäure eine wesentlich verschiedene sein müssen. Dies traf jedoch nicht ein, vielmehr war die Zusammensetzung so wenig geändert, wenngleich ein Gewichtsverlust von 6 p. c. stattgefunden hatte, dass der Verf. die dem Fibroin durch Essigsäure entzogenen Substanzen nicht für besondere Substanzen, sondern für Zersetzungsproducte des Fibroins hält.

Nach Städeler's Untersuchungen liefert das Fibroin mit Schwefelsäure Leucin und Tyrosin, da jedoch dabei noch ein dritter Stoff zu entstehen scheint, so hat der Verf. diese Reaction einer abermaligen Prüfung unterworfen. Zu diesem Zwecke wurde eine grössere Menge Fibroin sehr anhaltend mit Schwefelsäure in den bekannten Verhältnissen gekocht, dann mit Kalk neutralisirt und das Filtrat concentrirt. Hierbei scheidet sich viel Gyps und Tyrosin aus, die davon abfiltrirte Mutterlauge wurde sodann durch Behandeln mit Barytwasser und darauf folgende Fällung mit kohlensaurem Ammoniak von den letzten Antheilen Gyps befreit, zum Syrup verdampft und mit Weingeist ausgezogen. Die erhaltene Lösung enthielt neben einer syrupartigen Masse das Leucin, während eine bröckliche Masse zurückblieb, die sich mit Hinterlassung von etwas Tyrosin leicht in Wasser löste. Die wässrige Lösung enthielt noch Baryt, sie wurde deshalb vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und das Filtrat durch Verdampfen concentrirt, worauf harte, süss schmeckende, in 4,2 Th. Wasser lösliche Krystalle anschossen, deren Analyse zu der Formel des *Glycins* $C_4H_5NO_4$ führte. Wie es scheint, bildet sich das Glycin erst durch längeres Kochen mit Schwefelsäure. Bei ungenügendem Kochen erhält man neben Tyrosin und Leucin eine ansehnliche Menge eines süssschmeckenden Syrups.

Der Seidenleim, für den der Verf. den Namen *Sericin* vorschlägt, hat mit den gewöhnlichen Leimarten das gemein, dass seine Lösung bei hinreichender Concentration zu einer Gallerte gesteht, er unterscheidet sich aber wesentlich davon durch seine Zersetzungsproducte. Zu seiner Darstellung zieht man die Seide mit Wasser aus, und fällt die klare Flüssigkeit mit Bleiessig. Der Niederschlag besteht aus fest

zusammenhängenden Klumpen, die sich gut auswaschen lassen. Man zersetzt schliesslich mit Schwefelwasserstoff und concentrirt das Filtrat auf ein mässiges Volumen. Dann setzt man soviel Weingeist zu, dass ein bleibender Niederschlag entsteht, welcher den schwer aus der Flüssigkeit entfernbaren Rest des Schwefelbleies, sowie den grössten Theil der unorganischen Salze mit niederreisst. Das farblose Filtrat wurde nun mit Weingeist vermischt, wodurch Leim in farblosen dicken Flocken gefällt wurde.

Der Seidenleim bildet ein farbloses, geruchloses Pulver, das mit Wasser übergossen bedeutend aufquillt und sich leichter in heissem Wasser als gewöhnlicher Leim auflöst. Gerbsäure erzeugt einen weissen, dickflockigen Niederschlag. Gelbes und rothes Blutlaugensalz bringen in der mit Essigsäure versetzten Lösung keinen Niederschlag hervor. Aus den Analysen dieses Körpers lässt sich die Formel $C_{30}H_{25}N_5O_{16}$ berechnen. Der durch Erhitzen mit Wasser im Papin'schen Digestor erhaltene Stoff ist nicht mehr mit dem gewöhnlichen Seidenleime identisch, da er mit Wasser nicht mehr gelatiniren kann.

Der Seidenleim steht dem Fibrin ziemlich nahe, da er mit Schwefelsäure behandelt Leucin und Tyrosin liefert. Ausserdem entsteht noch ein anderer Körper, der aber kein Glycin ist. Der Verf. nennt denselben *Serin*.

Um das Serin in grösserer Menge darzustellen, behandelt man Seide mehrmals mit derselben Quantität siedenden Wassers und verdampft die Lösung dann soweit, dass sie 7—8 p. c. Seidenleim enthält. Darauf wird sie mit $^1/_4$ ihres Volumen Schwefelsäure vermischt und gekocht, so dass das Verdampfende immer wieder zurückfliessen muss. Man setzt das Kochen ungefähr 24 Stunden lang fort, weil je länger man kocht, je mehr die neben den krystallinischen Producten auftretende syrupförmige Materie verschwindet. Die Flüssigkeit wird nun mit Kalk gesättigt, filtrirt und während des Abdampfens von Zeit zu Zeit genau mit Schwefelsäure neutralisirt. Aus der hinreichend concentrirten Lösung schiessen zunächst Tyrosin und Gyps an, nach weiterem Verdampfen erscheinen die Krystalle des Serins und zuletzt krystallisirt aus der syrupförmigen Mutterlauge Leucin in geringer Menge. Zur Reinigung wird das von der Mutterlauge durch Pressen befreite Serin in der 40fachen Menge kalten Wassers gelöst, von etwas ungelöst bleibendem Tyrosin abfiltrirt und mit einigen Tropfen Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak vermischt. Es entsteht dadurch ein geringer Niederschlag von kohlensaurem Kalke. Man filtrirt und verdampft zur Krystallisation. Sollte das erhaltene Serin noch nicht farblos sein, so muss man nochmals in Wasser lösen, mit Bleiessig fällen, den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzen und das Filtrat eindampfen.

Das reine Serin bildet farblose, dem klinorhombischen Systeme angehörige Krystalle, die hart sind und sich leicht in Wasser lösen. Die Lösung schmeckt schwach süss. Die Formel des Serins ist $C_6H_7NO_6$, wonach es sich vom Alanin blos durch ein Plus von 2 Atomen Sauer-

stoff unterscheidet. Wie das Alanin kann es sich mit Basen und Säuren verbinden.

Die Kupferverbindung erhält man durch einfaches Kochen einer Serinlösung mit Kupferoxydhydrat oder selbst mit geglühtem Kupferoxyd. Tiefgefärbte, dem Glycin- und Alaninkupfer ähnliche Krystalle. Formel $C_6H_6CuNO_6$. Die Silberverbindung ist schwierig zu erhalten, da leicht beim Eindampfen und durch Einfluss des Lichtes Reduction eintritt.

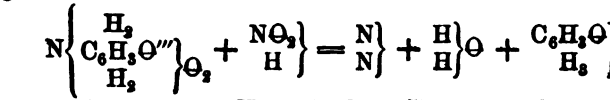
Löst man Serin in concentrirter Salzsäure und stellt zum Verdunsten über Kalk, so erhält man das salzsaure Serin $= C_6H_7NO_6,HCl$ in farblosen, glänzenden Nadeln. Die Verbindung ist in Wasser äusserst leicht löslich, beim Verdunsten der Lösung geht Salzsäure verloren.

Salpetersaures Serin $C_6H_7NO_6HO,NO_5$ erhält man durch Fällen des salzsauren Serins mit salpetersaurem Silber, Behandeln des Filtrats mit Schwefelwasserstoff, um einen geringen Silberüberschuss zu entfernen, und Verdunsten über Schwefelsäure und Kalk, bis das Gewicht constant ist. Auch ein krystallisirtes Schwefelsäuresalz hat der Verf. dargestellt, während es ihm nicht gelang, eine Verbindung mit Essigsäure zu erhalten.

Das Serin ist demnach offenbar ein dem Alanin nahestehender Körper, in welchem ein dreiatomiges Radical angenommen werden muss:

Alanin Serin

Da nun das Alanin bei der Behandlung mit salpetriger Säure Milchsäure liefert, so muss das Serin unter gleichen Umständen Glycerinsäure geben:



In der That hat der Versuch diese Erwartung bestätigt. Auch Serin und Cystin scheinen nahe verwandte Körper zu sein, und ihr Verhältniss zu einander vielleicht durch folgende Formeln sich ausdrücken zu lassen:

Serin Cystin

Mit der experimentellen Untersuchung in dieser Beziehung ist gegenwärtig Städeler beschäftigt. (*Journ. f. prakt. Chem. Bd. 96. Heft 2 u. 3. S. 76.*)

Ueber die Zusammensetzung und die Constitution des Topases,

von Rammelsberg.

Im Jahre 1804 theilte Klaproth seine Analysen des sächsischen und brasilianischen Topases mit, welche die erste annähernd richtige Kenntniss von der Zusammensetzung dieses schönen Minerals gaben. Denn alle seine Vorgänger, Pott, Marggraf (*Recherches chymiques sur le Topaze de Saxe. Nouveaux Mémoires de l'Académie des Sciences. 1776.*), T. Bergman, Vauquelin, Wieglieb und Lowitz, hatten in den meisten Fällen nur Kieselsäure und Thonerde gefunden.

Bereits im ersten Bande seiner „Beiträge zur chemischen Kenntniss der Mineralkörper", welcher im Jahre 1796 erschien, hatte Klaproth Versuche beschrieben, nach denen die genannten Topase im Feuer des Porzellanofens 20 p. c. am Gewicht verlieren, und bei deren Wiederholung der Verlust bald grösser, bald kleiner war, niemals aber weniger als 15 p. c. betrug. Dieses ungewöhnliche Verhalten eines so harten Edelsteins brachte Klaproth auf die Vermuthung, dass Fluor (oder nach dem damaligen Ausdrucke: Flusssäure) einen Bestandtheil des Topases bilde, und in der That fand er bei Wiederholung eines Versuches von Marggraf, nämlich beim Erhitzen von Topaspulver mit Schwefelsäure in einer Glasretorte dieselbe sichtlich corrodirt.

Klaproth schloss den Topas durch Schmelzen mit Kalihydrat im Silbertiegel auf und schied die Kieselsäure nach Behandlung der Masse mit Chlorwasserstoffsäure in der gewöhnlichen Art ab. Nach Ausfällung der Thonerde durch kohlensaures Kali wurde das Filtrat mittelst einer Säure neutralisirt, und ein Zusatz von Kalkwasser schlug Fluorcalcium nieder, dessen Natur aus den glasätzenden Dämpfen folgte, die es beim Erwärmen mit Schwefelsäure entwickelte.

Während Klaproth bei dem sächsischen Topas die Bestimmung der Kieselsäure und der Thonerde ziemlich richtig gelang, blieben bei der des brasilianischen offenbar 10 p. c. Thonerde in der Kieselsäure, eine Folge des unvollkommenen analytischen Verfahrens.

Die Menge des Fluors hat Klaproth eigentlich nicht bestimmt; er begnügte sich, dasselbe aus dem Verluste zu berechnen, erhielt aber natürlich eine ganz unrichtige, viel zu kleine Zahl, weil er dem damaligen Zustande der Wissenschaft gemäss voraussetzen musste, Kieselsäure, Flusssäure, und Thonerde seien als solche im Topas enthalten. Blos bei der Analyse des brasilianischen bestimmte er die Menge des Fluorcalciums und ebenso die des schwefelsauren Kalks, den dasselbe bei seiner Zersetzung gab. Da die Data seiner Rechnung auch heute noch annähernd richtig sind, so sieht man, dass er, wie es auch in der Methode begründet ist, viel zu wenig Fluorcalcium erhielt. Nur 5 oder 7 p. c. Flusssäure hätte der Topas darnach enthalten.

Es ist jedoch nicht zu übersehen, dass das Verdienst der Entdeckung des Fluors im Topas noch einem anderen deutschen Chemiker nämlich Bucholz, gebührt, welcher es um dieselbe Zeit (im Jahre 1804) im Pyknit auffand (*Crell's Neues allg. Journ. d. Chem. Bd. 2. S. 15*),

den Hauy als eine Abänderung des Topases erkannte. Diese Untersuchung Bucholz's ist zugleich bemerkenswerth dadurch, dass sie in Bezug auf den Fluorgehalt, welcher im Pyknit als 17 p. c. Flussspathsäure angegeben ist, der Wahrheit ziemlich nahe kommt, obwohl dies, da die Bestimmung indirect erfolgte, nur ein Zufall ist, insofern die Zahl für die Thonerde um 7 p. c. zu niedrig ist.

Die Analysen Klaproth's und Bucholz's wurden sehr bald von Vauquelin wiederholt, aber weder Topas noch Pyknit haben in der Hand dieses sonst so geschickten Chemikers richtige Resultate ergeben.

Dies erkannte Berzelius (*Schweigg. J. Bd. 16. S. 423*), welcher im Jahre 1815 in Gemeinschaft mit Hisinger einen derben Topas aus der Gegend von Fahlun analysirt hatte, und nun versuchte, die Methoden zur Trennung der Topasbestandtheile zu verbessern. Versuche, das Fluor durch Schmelzen des Topases mit Borsäure oder mit saurem phosphorsauren Kalke in Form von Fluorbor oder Fluorkiesel zu bestimmen, glückten nicht, und schliesslich blieb Berzelius bei dem Aufschliessen durch kohlensaures Natron stehen, indem er vorschrieb, den wässerigen Auszug der Masse durch kohlensaures Ammoniak von aufgelöster Kieselsäure und Thonerde zu befreien, und die Fällung des Fluors durch Ammoniak und Chlorcalcium zu bewirken. Durch eine Reihe von Versuchen hatte er die Ueberzeugung gewonnen, dass sich die Zusammensetzung des Fluorcalciums nicht genau bestimmen lasse; er zog es daher vor, die Angaben J. Davy's über die Zusammensetzung des Fluorkiesels vorläufig zu benutzen, woraus er berechnete, dass Fluorcalcium aus 74 Kalk und 26 Flusssäure bestehen müsse. Uebersetzt man dies in die heutige Sprache, so erhalten wir 52,86 Calcium und 47,14 Fluor, d. h. das Atg. des Fluors etwa = 17,9 und bemerken, dass spätere Versuche (Zersetzung von Flusspath durch Schwefelsäure) von Louyet für dieses Element die Zahl 19 ergeben haben, so dass 100 Th. Fluorcalcium = 48,72 Fluor sind, und Berzelius's Berechnung des Fluorgehalts der Topase einer Correction bedarf, welche das Verhältniss 17,9 : 19 an die Hand giebt.

Berzelius hat den Topas aus Sachsen, aus Brasilien und von Finbo bei Fahlun analysirt. Alle diese Abänderungen ergaben gleiche Zusammensetzung, nämlich 34 p. c. Kieselsäure, 58 p. c. Thonerde und 30 p. c. Fluorcalcium, welche entweder = 14,14 oder = 14,6 p. c. Fluor sein würden.

Von dem Pyknit hat Berzelius aus Mangel an Material nur eine Analyse machen können, welche 39 Kieselsäure, 53 Thonerde und 16 oder 16,5 Fluor gab. Demnach enthielte der Pyknit 5 p. c. Kieselsäure und 2 p. c. Fluor mehr, aber 5 p. c. Thonerde weniger als der Topas.

Es lässt sich nicht verkennen, dass die Untersuchung Berzelius's Resultate ergeben hat, welche der Wahrheit sehr nahe kommen. Um dies einzusehen, darf man seine Analysen nur auf die Elementarbestandtheile berechnen* und den Fluorgehalt in der angegebenen Art corrigiren.

---

* Si = 14, Al = 13,65, Fl = 19.

	1. Topas. Sachsen.	2. Topas. Brasilien.	3. Topas. Finbo.	4. Pyknit. Altenberg.
Kiesel	15,98	15,87	16,03	17,93
Aluminium	30,56	31,06	30,72	27,13
Fluor	14,52	14,32	14,57	16,56
Sauerstoff	38,94	38,55	38,68	38,38

Die relative Zahl der Atome ist:

Si	1,5	1,5	1,49	1,47
Al	2,9	3,0	2,93	2,3
Fl	1	1	1	1
O	6,4	6,4	6,3	5,5

Man sieht hieraus, dass nach Berzelius die Topase 1 At. Silicium gegen 2 At. Aluminium enthalten, und dass, wenn man an Stelle des Fluors Sauerstoff setzt, der Topas aus 1 At. Kieselsäure und 1 At. Thonerde zusammengesetzt wäre, da in der That die Atome von Si : Al : (O, Fl) sich = 1 : 2 : 5 verhalten.

Anders aber beim Pyknit. Hier stehen die At. von Si und Al in dem Verhältnisse von 2 : 3, und da Fluor und Sauerstoff zusammen gerade soviel betragen, als nöthig ist, so würde der Pyknit, wenn er Sauerstoff an Stelle von Fluor enthielte, aus 3 At. Thonerde und 4 At. Kieselsäure bestehen. Also

$$\text{Topas} = \ddot{\text{A}}\dot{\text{l}}\,\ddot{\text{S}}\text{i}$$

$$\text{Pyknit} = \ddot{\text{A}}\text{l}^3\,\ddot{\text{S}}\text{i}^4$$

Die relativen Mengen von Fluor und Sauerstoff sind im Topas = 1 : 6,3—6,4, im Pyknit = 1 : 5,5.

Im Jahre 1843, also fast 30 Jahre nachdem Berzelius die Kenntniss von der Zusammensetzung des Topases auf diesen Punkt gebracht hatte, erschien eine Arbeit von Forchhammer (*Journ. f. prakt. Chem. Bd. 30. S. 400.*) welche bewies, dass der Fluorgehalt der Topase noch etwas grösser ist, als Berzelius ihn gefunden hatte. Forchhammer erreichte die schärfere Trennung des Fluors dadurch, dass er das Aufschliessen des Topases mit einem Zusatz von Kieselsäure vornahm. Den Fluorgehalt aber bestimmte er nicht blos in der gewöhnlichen Art, sondern, Klaproth's Erfahrungen benutzend, dass der Topas in hoher Temperatur einen Verlust von etwa 20 p. c. erleidet, setzte er ihn einer Hitze aus, bei welcher Eisen schmilzt und berechnete aus dem Gewichtverlust, unter der Annahme, derselbe sei lediglich Fluorkiesel, den Gehalt an Fluor. Die nahe Uebereinstimmung der auf beiden Wegen erhaltenen Zahlen war ein Beweis für die genaue Bestimmung des Fluors.

Forchhammer beschränkte seine Versuche auf die Topase von Brasilien, Finbo, Trumbull in Connecticut und den Pyknit.

	Brasilien.	Finbo.	Trumbull.	Pyknit.
Verlust beim Glühen	23,03	24,80	23,535	
Daraus Fluor	16,83	18,12	17,20	

Durch die gewöhnliche Analyse wurden erhalten

	Brasilian.	Finbo.	Trumbull.	Pyknit.
Kiesel		16,64	16,51	18,22
Aluminium	29,19	29,34	29,77	27,26
Fluor	18,40	18,88	18,42	19,62
Mittel des Fluors	17,12	18,50	17,81	19,62

Forchhammer findet also fast dieselbe Menge Kiesel wie Berzelius, etwas weniger Aluminium, dagegen etwa 3 pC. Fluor mehr als Letzterer. Beim Pyknit differiren Beide nur im Fluor. Nimmt man das Fehlende für Sauerstoff, so ist die relative Zahl der Atome

	Topas. Finbo.	Topas. Trumbull.	Pyknit.
Si	1,22	1,26	1,26
Al	2,20	2,33	1,93
Fl	1	1	1
O	4,56	4,52	4,22

Das Atomverhältniss von Kiesel und Aluminium spricht sich auch hier bei beiden Topasen, wenngleich nicht so genau wie bei Berzelius aus. Die Gesammtmenge des Fluors und Sauerstoffs sollte sein

5,74 6,01

Auch hier ist die Differenz, besonders bei dem Topas von Trumbull, grösser als in Berzelius's Analyse.

Beim Pyknit verhalten sich Kiesel und Aluminium ebenso = 2 : 3, wie Berzelius gefunden hatte.

Mithin haben Forchhammer's Versuche die Formeln des Topases und Pyknits, wie sie aus Berzeliu's Arbeit folgen, im Allgemeinen nicht geändert, nur stehen die Fluor- und Sauerstoffverbindung hier in dem Atomverhältnisse 2 : 9 (4 : 17 oder 1 : 4 im Pyknit), bei Berzelius in dem von 1 : 6 (2 : 11 im Pyknit).

Die letzten Versuche, welche wir über den Topas besitzen, rühren von H. Deville her (*Compt. rend. t. 38. p. 317. t. 52. p. 782*) und datiren vom Jahre 1854. Derselbe überzeugte sich, wie er sagt, dass der Topas in starker Hitze reines Fluorkieselglas (im Mittel 23 p. c.) ausgiebt. Er stellt aber ferner die Behauptung auf, dass die weissen Topase mehr Fluor enthalten als die gelben, und dass diese Differenz der Zusammensetzung sich auch in der Differenz der Winkel der optischen Axen ausspreche.

Diese Behauptung, dass der Fluorgehalt der Topase verschieden sei, gleich der Färbung und dem optischen Axenwinkel, ist durchaus neu; die früheren Untersuchungen lassen im Gegentheile eine derartige Differenz ganz und gar nicht erkennen, und es durfte erwartet werden, dass eine Reihe von neuen Versuchen die Bestätigung geliefert hätte.

Statt dessen führt Deville lediglich zwei Analysen von sächsischem und brasilianischem Topas an, ohne deren Beschaffenheit und die Methode der Untersuchung näher zu bezeichnen.

---

* Corrigirt in der angeführten Art.

	Topas.		Atomverhältniss.	
	Sachsen.	Brasilien.	Sachsen.	Brasilien.
Kiesel	16,9	17,5	1,33	1,5
Aluminium	28,9	28,6	2,33	2,5
Fluor	17,3	15,7	1	1
Sauerstoff	36,9	38,2	5,07	5,8

Statt des einfachen Verhältnisses von 1 At. Kiesel und 2 At. Aluminium, wie es insbesondere BERZELIUS's Analysen ganz unzweifelhaft ergeben, finden wir hier die Verhältnisse von $1 : 1^3/_4$ und $1 : 1^2/_3$, die an sich höchst unwahrscheinlich sind, und das Fluor etwa in derselben Menge wie bei den von FORCHHAMMER untersuchten Topasen. Freilich enthält nach DEVILLE der farblose (sächsische) Topas 1,6 p. c. Fluor mehr als der gelbe brasilianische, allein der Fluorgehalt des letzteren ist nach FORCHHAMMER genau eben so gross wie derjenige des ersteren nach DEVILLE.

In keinem Falle können diese wenigen Versuche als Beweise für DEVILLE's Behauptung dienen, und überdies deutet die merkliche Abweichung von dem einfachen Atomverhältnisse zwischen Kiesel und Aluminium auf eine weit weniger genaue analytische Methode als die der Vorgänger DEVILLE's.

Bekanntlich schwankt beim Topas gleichwie bei anderen krystallisirten Körpern der Winkel der optischen Axen bisweilen an einzelnen Theilen eines und desselben Krystalls. Diese Erscheinung hat aber gewiss keine Beziehung zu der chemischen Zusammensetzung der Substanz, sondern dürfte sich wohl aus den inneren Structurverhältnissen der Krystalle herleiten, die beim Topas insbesondere dem brasilianischen, von BREWSTER und DES CLOIZEAUX beobachtet worden sind.

Die chemische Constitution des Topases kann jetzt, im Allgemeinen wenigstens, nicht mehr zweifelhaft sein. Früher dachte man ihn als Thonerdedesilicat, in Verbindung mit Fluoraluminium; FORCHHAMMER hielt ihn für Thonerdesilicat, verbunden mit Fluorkiesel. Aber schon vor längerer Zeit hat der Verf. zu beweisen gesucht, dass das Fluor genau die Rolle des Sauerstoffs hier wie in anderen fluorhaltigen Silicaten (Glimmer, Apophyllit) spiele, dass es Sauerstoff gleichsam vertrete, oder vielmehr, dass der Topas kieselsaure Thonerde sei, in isomorpher Mischung mit einem gleich zusammengesetzten Kieselfluoraluminium. Diese Ansicht stützte sich auf die chemischen Analogien zwischen beiden Elementen und auf die Existenz von Verbindungen, welche aus Sauerstoffsalzen und Doppelfluorüren bestehen, deren Kenntniss wir BERZELIUS verdanken.

Die vollständige und sichere Kenntniss der chemischen Natur des Topases setzt die factische Beantwortung folgender Fragen voraus:

1. In welchem Verhältnisse stehen Kiesel und Aluminium?
2. In welchem Verhältnisse stehen Fluor und Sauerstoff?
3. Sind diese Verhältnisse für alle Abänderungen die nämlichen oder nicht?
4. Hat der Pyknit eine abweichende Zusammensetzung?

Natürlich kommt Alles auf eine möglichst scharfe Trennung der drei Elemente Silicium, Aluminium und Fluor an, und es ist ganz unerlässlich, beim Glühen des Topases mit kohlensaurem Alkali eine gewogene Menge reiner Kieselsäure hinzuzufügen. Es bedarf kaum der Bemerkung, dass die geglühte Masse mit Wasser ausgezogen und der dabei in Auflösung bleibende Antheil von Kieselsäure und Thonerde durch Eindampfen im Wasserbade unter Zusatz von kohlensaurem Ammoniak abgeschieden wird. Die Zerlegung des Unlöslichen mittels Chlorwasserstoffsäure ist zwar im Ganzen sehr einfach, allein keine Vorsichtsmaassregel ist im Stande die Kieselsäure frei von Thonerde, und umgekehrt, zu liefern. Verf. hat deshalb bei allen Analysen die Kieselsäure mit Fluorammonium und Schwefelsäure behandelt und ihren Thonerdegehalt bestimmt, hält dies Verfahren überhaupt für nothwendig bei der Analyse thonerdereicher Silicate. Andererseits wurde die Thonerde, nachdem sie geglüht und gewogen worden, in mässig verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, wobei die Kieselsäure zurückbleibt. Eine derartige Correction, so geringfügig sie zuweilen erscheinen mag, ist für genaue Versuche auch bei anderweitigen Silicaten von Werth.

In der alkalischen Flüssigkeit, welche das Fluornatrium enthält, und natürlich nur mit Platin oder Silber in Berührung kommen darf, bleibt noch ein wenig Kieselsäure zurück, welche man durch Eindampfen mit einer Auflösung von Zinkoxyd in kohlensaurem Ammoniak abscheidet, worauf man das Zinksilicat durch Salpetersäure zerlegt.

Was endlich die Fällung des Fluors als Fluorcalcium betrifft, so hat H. Rose (*Traité complet de Chimie analyt. II. 761*) das ältere Verfahren so modificirt, namentlich durch Fernhalten von Ammoniaksalzen, dass die Fluorbestimmung jetzt erst zuverlässig genannt werden kann. Verf. hat von dieser Methode allein Gebrauch gemacht.

Von grossem Vortheile würde eine einfache Methode der Fluorbestimmung sein. Schon Berzelius hatte versucht, das Fluor durch Schmelzen mit Borsäure oder mit saurem phosphorsauren Kalke auszutreiben, indessen wird der Topas dadurch nur wenig angegriffen. Mit gleich ungünstigem Erfolge hat Verf. metaphosphorsaures Natron (geschmolzenes Phosphorsalz) versucht, wobei nur das bemerkenswerth ist, dass die Menge des (über dem Gasgebläse) ausgetriebenen Fluors bei den Versuchen immer fast dieselbe war, und fast die Hälfte des im Topas enthaltenen ist.

Der Topas wird durch Behandlung mit Fluorammonium und Schwefelsäure zwar zersetzt, doch bleibt immer ein so grosser Theil selbst nach mehrfacher Wiederholung unangegriffen, dass diese Methode sich nicht zu einer Bestimmung der Thonerde eignet.

Die vom Verf. untersuchten Topase sind theils schon früher analysirte (Sachsen, Brasilien, Trumbull und Pyknit), theils solche, deren Analyse hier zum ersten Male erscheint (Schlackenwald, Adun Tschilon).

I. *Topas vom Schneckensteine in Sachsen.* Die bekannte Abänderung in farblosen durchsichtigen Krystallen.

II. *Topas von Schlackenwald.* Ausser den bekannten durchsich-

tigen Krystallen kommen dort auch trübe undurchsichtige vor, deren Masse ein ähnliches Ansehen hat, wie die des sogenannten Pyrophysalits von Finbo bei Fahlun. Sie gaben das Material für die Analysen ab. Sie sind oft gelb oder grünlich gefärbt, besitzen eine geringere Härte und ein etwas geringeres specifisches Gewicht, geben beim Erhitzen 0,5 bis 1 p. c. Wasser, im Uebrigen aber die Zusammensetzung der frischen Topase. Ihre Masse scheint blos mechanisch etwas verändert zu sein. Wie bekannt, ist die Umwandlung von Topas in Thon (Steinmark) und (angeblich) in Speckstein an mehreren Orten beobachtet, selbst die in Pinit und Glimmer an dem Topas von Finbo. Auch auf der Zinnerzlagerstätte von Schlackenwald sind derartige Thon- oder Specksteinbildungen sehr ausgezeichnet, grossentheils aber wohl aus Feldspathsubstanz hervorgegangen.

III. *Stängliger Topas von Altenberg* oder sogenannter Pyknit (Stangenstein). G. Rose hat gefunden, dass die Form dieser Abänderung die des Topases ist, und Des Cloizeaux fand auch das optische Verhalten hiermit im Einklange. Schon Hauy hatte ihn zum Topas gerechnet, die Analysen schienen jedoch eine abweichende Zusammensetzung anzudeuten, wie dies aus dem schon Angeführten erhellt. Verfs. Versuchen zufolge ist dies aber nicht der Fall, wiewohl die offenbar weniger harten Stellen der Masse, die Verf. nicht untersucht hat, möglicherweise in ihrem chemischen Bestande verändert sind.

IV. *Topas vom Gebirge Adun-Tschilon* im Bezirke von Nertschinsk in Sibirien. Zur Analyse diente ein einzelner grösserer durchsichtiger und farbloser Krystall, dessen Form alle die Eigenthümlichkeiten zeigte, die Koksharow an dem Topas jener Lagerstätte hervorhebt (*Materialien z. Mineralogie Russlands II. 232*).

V. *Topas aus Brasilien.* Zur Analyse wurde auch hier ein einzelner Krystall von ziemlich intensiver röthlichgelber Farbe benutzt.

VI. *Topas von Trumbull*, Connecticut. Weisse durchscheinende Krystallmasse.

Das specifische Gewicht der untersuchten Topase ist:

Adun-Tschilon	3,563
Brasilien	3,561
Altenberg (Pyknit)	3,533
Schlackenwald	3,520
Trumbull	3,514

Offenbar steht die Abnahme der Dichte mit einer anfangenden Veränderung und der minderen Härte im directen Zusammenhange.

Directe Resultate der Analysen:

	I.		II.		III.	IV.	V.	VI.
	a.	*b.*	*a.*	*b.*				
Silicium	15,72	15,57	15,57		15,53	15,66	15,74	15,11
Aluminium	29,94	30,22	30,07	29,81	29,72	29,94	30,53	29,43
Fluor	18,54	18,69	18,80	18,28	18,28	18,30	16,12	16,12
Sauerstoff	35,80	35,52	35,56		36,47	36,10	37,61	39,34

Das Verhältniss der Atome ist demnach:

Si	1,15	1,13	1,12		1,1	1,16	1,4	1,3
Al	2,28	2,25	2,22	2,27	2,2	2,28	2,7	2,6
Fl	1	1	1	1	1	1	1	1
O	4,59	4,50	4,49		4,6	4,68	5,5	5,8

Die Schlüsse, welche sich hieraus ergeben, sind folgende:

1. Der Topas enthält auf 1 At. Silicium 2 At. Aluminium. Dies Verhältniss findet sich schon bei Berzelius (wenn man vom Pyknit absieht); es tritt auch, aber weniger scharf, in Forchhammer's Analysen hervor. Man muss daher die Versuche von Deville als ungenau verwerfen.

2. Das Fluor ist im Topas ein Aequivalent des Sauerstoffs; d. h. die Gesammtmenge beider macht 5 At. aus gegen 1 At. Aluminium, wie dies ebenfalls die besten der früheren Analysen dargethan hatten.

3. Das Verhältniss von Fluor und Sauerstoff ist im Allgemeinen $= 1:4^1/_2 = 2:9$; es ist aber klar, dass alle Fehler in der Bestimmung der beiden übrigen Elemente, da der Sauerstoff direct nicht bestimmt werden kann, auf das gefundene Verhältniss von Einfluss sind, dass die Bestimmung des Fluors selbst, trotz aller Mühe, nicht so scharf ausfallen kann, als z. B. die der Kieselsäure. Verf. glaubt bemerkt zu haben, dass das Fluorcalcium immer eine kleine Menge Thonerde (oder basisches Fluoraluminium) enthält, welche seine Menge etwas zu hoch, die der Thonerde zu gering erscheinen lässt. Auch kann man sich von der directen Fluorbestimmung durch heftiges Glühen des Topases keine grössere Genauigkeit versprechen. Denn wenn dabei auch wirklich nur Fluorkiesel fortgeht, so differiren die Verluste doch immer (bei Forchhammer um $1^3/_4$ p. c.), worauf Verf. weiterhin noch besonders zurückkommt.

Deshalb erscheint es angemessener, das viel einfachere Verhältniss von 1 At. Fluor gegen 5 At. Sauerstoff im Topas als das wahre zu betrachten. Mit ihm stimmt namentlich die Kieselsäure der Analysen besser.

Dann ist der Topas eine Verbindung von 1 At. Kieselsäure und 1 At. Thonerde, in welcher Verbindung $^1/_6$ des Sauerstoffs gleichsam durch Fluor vertreten wird, oder vielmehr eine isomorphe Mischung von 1 At. Kieselfluoraluminium und 5 At. kieselsaurer Thonerde.

$$Al_2\left\{\begin{matrix}O_{5/6}\\Fl_{1/6}\end{matrix}\right\}^3 + Si\left\{\begin{matrix}O_{5/6}\\Fl_{1/6}\end{matrix}\right\}^2 =$$
$$(Al_2Fl_3 . SiFl_2) + 5(Al_2O_3 . SiO_2)$$

Die Berechnung der Formel ergiebt:

I.

6 Si	= 84	= 15,475	= 33,16	Kieselsäure
12 Al	= 163,8	= 30,177	= 56,70	Thonerde
5 Fl	= 95	= 17,502	= 17,50	Fluor
25 O	= 200	= 36,846		
	542,8	100	107,36	

Wie aus den mitgetheilten Analysen hervorgeht, hat Verf. aus den Topasen aus Brasilien und von Trumbull 2 p. c. Fluor weniger erhalten als aus den übrigen. Dennoch glaubt Verf. nicht, dass diese Abänderungen eine andere Zusammensetzung haben, um so weniger, als die Fluormengen, welche FORCHHAMMER aus ihnen erhalten hat, mit der Formel im Einklange sind, und die Bestimmung dieses Elements hier nicht in dem Grade gelungen ist, wie bei den übrigen. Auch darf man daraus keinen Beweis zu Gunsten von DEVILLE's Ansicht von der Veränderlichkeit des Fluorgehalts entnehmen, denn der Topas von Trumbull ist farblos. Endlich stimmen alle durchsichtigen Topase im specifischen Gewichte überein.

Es bedarf kaum der Bemerkung, dass die Isomorphie von Sauerstoff- und Fluorverbindungen, welche für die Constitution des Topases vorausgesetzt worden ist, in den schönen Untersuchungen MARIGNAC's über die Fluoxywolframiate ihre thatsächliche Bestätigung gefunden hat.

Dem Pyknit kommt, den früheren Versuchen entgegen, die Zusammensetzung des Topases zu; er ist eine Abänderung desselben, in Form und Spaltbarkeit ihm gleich, freilich an manchen Stellen sichtlich verwittert, weich, und dort vielleicht auch in der Mischung verändert (*G. Rose, Krystallochem. Mineralsystem. S. 81.*)

Unter der Voraussetzung, der Topas verliere in hoher Temperatur seinen ganzen Fluorgehalt in der Form von Fluorkiesel, muss die Menge des letzteren 23,95 p. c. betragen, $^5/_{12}$ der Gesammtmenge des Kiesels enthaltend. Nun hat FORCHHAMMER den Glühverlust = 23—24,8 p. c. gefunden, DEVILLE im Mittel 23 p. c. Der Rückstand, 76,05 p. c. betragend, enthält dann:

Kiesel	9,02 = 11,86 =	$\ddot{S}i$	25,41 = 13,55	Sauerstoff.
Aluminium	30,18 = 39,68 =	$\ddot{A}l$	74,59 = 34,91	„
Sauerstoff	36,85 = 42,46			
	76,05 100		100	

In diesem Rückstande ist der Sauerstoff der Kieselsäure und der Thonerde = $^7/_6$: 3 = 7 : 18; er ist $\ddot{A}l_{12}\ddot{S}i_7$.

In der Erwartung durch eigene Versuche von der Richtigkeit dieser Angaben, die wir FORCHHAMMER und DEVILLE verdanken, zu überzeugen, liess Verf. gewogene Mengen verschiedener Topase in Krystallen und kleinen Bruchstücken der stärksten Hitze des Porcellanofens während eines Brandes aussetzen. Das Ansehen der Proben nach dem Glühen war in allen Fällen ziemlich dasselbe, weisse ungeschmolzene Massen, an der Oberfläche zuweilen schwach verglast, aber der Gewichtsverlust war ein sehr ungleicher, wie folgende Uebersicht zeigt:

Finbo (Pyrophysalith)		22,98 p. c.
Schneckenstein		20,73 p. c.
Altenberg (Pyknit)		19,98 p. c.
Schlackenwald		17,73 p. c.
	später	16,23 p. c.

Trumbull		16,27 p. c.
	später	19,55 p. c.
Brasilien		15,40 p. c.
	später	14,29 p. c.
Brasilien, andere Probe		14,11 p. c.

Die Hitze des Porcellanofens schien demnach nicht hoch oder anhaltend genug, um alle Topase in der angebenen Art vollständig zu zersetzen. Die Glührückstände wurden untersucht, namentlich darauf, ob dieselben wirklich noch so viel Fluor enthalten, als sie unter der Voraussetzung, es entweiche nur Fluorkiesel, enthalten mussten. Zuvörderst wählte Verf. den brasilianischen Topas, dessen Analyse mitgetheilt wurde, und analysirte die Glührückstände, welche zu verschiedenen Zeiten erhalten waren.

Ursprüngliche Zusammensetzung.		Glührückstand. 1. Bei 15,4 p. c.	2. Bei 14,29 p. c. Verlust.
Kieselsäure	33,73	30,22	30,10
Thonerde	57,39	71,34	70,38
Fluor	16,12	1,56	2,47
	107,24	103,12	102,95

Da 15,4 Fluorkiesel = 11,25 Fluor und 14,29 = 10,44 Fluor, so wären diese Mengen Fluor entwichen, und 4,87 resp. 5,68 zurückgeblieben, und die Rückstände hätten ergeben müssen:

Kieselsäure	29,34	29,72
Thonerde	67,84	66,96
Fluor	4,75	6,63
	102,93	103,31

In diesem Topas war also wirklich noch etwas Fluor enthalten, jedoch schwerlich wird man annehmen dürfen, dass die Analyse, welche genau so wie die aller Topase ausgeführt wurde, nur den dritten oder vierten Theil der wirklichen Fluormenge gegeben habe.

Viel auffälliger aber ist, dass die Glührückstände von Proben, die grössere Gewichtsverluste im Feuer erlitten hatten, gar kein Fluor oder höchstens eine sehr geringe Menge desselben enthielten, und dass in ihnen das Verhältniss des Kiesels zum Aluminium ein entschieden grösseres ist, als es der Rechnung nach sein sollte. Beispielsweise möge angeführt werden: 1. der Rückstand vom Topas von Schlackenwald; 2. der von Altenberg; 3. der vom Schneckenstein, die resp. 82,27—80—79,27 p. c., anstatt 76 p. c. betrugen. Wäre der Glühverlust lediglich Fluorkiesel gewesen, so hätten sie folgende Zahlenwerthe geben müssen:

	1.	2.	3.
Kieselsäure	28,13	27,15	27,02
Thonerde	68,70	69,83	71,65
Fluor	5,84	4,59	3,54

Sie haben aber geliefert

Kieselsäure	31,78	31,81	32,86
Thonerde	68,82	68,74	67,30
	100,60	100,55	100,16

Wie dem Verf. scheint, ist hier kein anderer Schluss zulässig, als der, dass in der Glühhitze, wahrscheinlich unter Mitwirkung von Wasserdampf, auch ein Theil Fluoraluminium verflüchtigt, der Rest aber unter Entwickelung von Fluorwasserstoffsäure in Thonerde verwandelt wird, so dass der aufgenommene Sauerstoff das Gewicht des Rückstandes vergrössert. In theoretischer Beziehung ist der von Forchhammer und Deville angenommene Vorgang insofern nicht gerade wahrscheinlich, als danach das Fluoraluminium dem Silicate einen Theil der Säure entziehen, und sich mit derselben zu Fluorkiesel und Thonerde umsetzen müsste. (*Monatsber. der Berliner Academie. S. 264. Juni 1865.*)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Bestimmung der Harnsäure und deren Menge im menschlichen Harne, von Arthur H. Hassall. Die Menge der Harnsäure im Harne gesunder Menschen wird sehr verschieden angegeben und schwankt zwischen 4,32 und 14,49 Gran in 24 Stunden (*Vergl. Ctrlbl. 1862 S. 877*). Die geringste Menge, die der Verfasser beobachtete, war dagegen 12,37 Gran und die grösste 40,5 Gran. Die Harnstoffsbestimmungen ergaben ein Steigen und Fallen des Harnstoffs im Verhältniss zu den Veränderungen der Harnsäure.

In Krankheitsfällen war das beobachtete Minimum von Harnsäure 8,74 Gran. Im Harne eines an der Bright'schen Krankheit Leidenden wurden 27 Gran gefunden. (*Chem. News No. 294 p. 25. July 1865.*)

Unterlagen zum Erhitzen über Gasflammen macht Fresenius aus dünnem Eisenblech, auf welche er mit Hülfe von 4 an den Ecken angebrachten Nägeln gleich grosse Stücke Drahtnetz aufnietet. (*Zeitschr. f. analyt. Ch. 4. Jahrg. 1. Hft. S. 78.*)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

ANZEIGER.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

In **C. W. Kreidel's** Verlag in *Wiesbaden* erschien soeben und ist durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen:

Zeitschrift für analytische Chemie.

Herausgegeben von

Dr. C. R. Fresenius.

In Quartalheften. Preis des Jahrgangs 3 Thaler.

Vierter Jahrg. II. Heft. Mit Holzschnitten u. 3 Tafeln.

Inhalt: **Dietrich, E.** Die gasvolumetrische Analyse mit besonderer Berück-

sichtigung der Kohlensäurebestimmung. — **Knapp, F.** Beobachtung über die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure bei Gegenwart von Thonerde. — **Mitscherlich, A.** Die Anwendung der Verbindungsspectren zur Entdeckung von Chlor, Brom und Jod in geringster Menge. — **Weyl, W.** Die Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl. — **Rinman, L.** Zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl. — **Stolba, F.** Beiträge zur analytischen Chemie. — **Kraut, K.** Das Verhalten phosphorsaurer Salze gegen Kobaltlösung auf der Kohle. — Jodbestimmung mit Hülfe von Chlorsilber. — Verhalten des Curcumapapiers gegen Borsäure und Zirkonerde. — **Nawrocki, F.** Beiträge zum Stoffwechsel im Muskel. — **Liebreich, O.** Die Entstehung der Myelinformen. — **Dietrich, E.** Reaction auf Harnsäure. — **Fresenius, R.** Das Verhalten der gebräuchlichsten Mittel zum Trocknen der Gase gegen feuchte, trockne und kohlensäurehaltige Luft. — **Braun, C. D.** Die Umwandlung der Pikrinsäure in Pikraminsäure und über die Nachweisung des Traubenzuckers. — **Gauhe, F.** Die Bestimmungsformen des Kobalts und Nickels. — **Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie von Fresenius und Neubauer.**

Verlag von **Friedrich Vieweg und Sohn** in Braunschweig.
(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Handbuch der chemischen Technologie

Von Dr. **P. Bolley,**
Professor der technischen Chemie am schweizerischen Polytechnikum in Zürich.

In Verbindung mit mehren Gelehrten und Technikern bearbeitet. Acht Bände, die meisten in mehre Gruppen zerfallend. Mit Kupfertafeln und in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. Fein Velinpapier. Geh.

Vierten Bandes erste Gruppe: *Die Bierbrauerei, Branntweinbrennerei und Liqueurfabrikation.* Von Dr. *Fr. Jul. Otto.* Mit 135 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 3 Thlr. 10 Sgr.

Vierten Bandes dritte Gruppe: *Der Weinbau und die Weinbereitungskunde.* Von Dr. *Fr. Mohr.* Mit 39 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 25 Sgr.

Früher erschienen:

Ersten Bandes erste Gruppe: *Die chemische Technologie des Wassers.* Von Prof. Dr. *Bolley.* Mit 80 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 24 Sgr.

Ersten Bandes zweite Gruppe: *Das Beleuchtungswesen.* Von Prof. Dr. *Bolley* und Prof. Dr. *Wiedemann.* In zwei Abtheilungen. Mit Kupfertafeln und 231 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 2 Thlr.

Zweiten Bandes erste Gruppe: *Die Technologie der chemischen Producte, welche durch Grossbetrieb aus unorganischen Materialien gewonnen werden.* Von Dr. *Philipp Schwarzenberg.* Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. *Erste Lieferung.* Preis 1 Thlr.

Zweiten Bandes zweite Gruppe: *Die Fabrikation chemischer Producte aus thierischen Abfällen.* Von Dr. *Hugo Fleck.* Mit 46 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 1 Thlr.

Dritten Bandes erste Gruppe: *Die Glasfabrikation.* Von Prof. Dr. *W. Stein.* Mit 233 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 1 Thlr. 10 Sgr.

Siebenter Band: *Die Metallurgie.* Von Dr. *C. Stölzel.* Erster Band: *Die Gewinnung der Metalle.* Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Erste Lieferung: Allgemeiner Theil. Preis 1 Thlr. 20 Sgr. Zweite Lieferung: Roheisen und Stabeisen. Preis 1 Thlr.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№. 2. Neue Folge. 11. Jahrg. 10. Januar 1866

Inhalt. Ueber die Abhängigkeit des Glykogengehaltes der Leber von der Ernährung, von MICHAEL TSCHERINOFF. — Ueber den Xanthingehalt der Leber, von A. ALMÉN. — Ueber die Borsäure-Aether, von H. SCHIFF und E. BECHI. — Neues Verfahren zur Extraction des Goldes aus Golderzen, namentlich Kiesen und anderen Erzen von nur geringem Goldgehalte, von H. JACKSON und W. A. OTT. — Untersuchung der Aloë succotrina, von Dr. CZUMPELIK. — Coronilla varia, von Dr. CZUMPELIK. — Ueber Carminsäure, von SCHALLER. — Reines Monochlorbenzol, von SCHMID. — Gewinnung des Thalliums; nach R. BUNSEN. — Zur Genesis der Seide, von BOLLEY. — Analyse der Iodquellensalze von Hall in Ober-Oesterreich, von ANTON EFFENBERGER.

Ueber die Abhängigkeit des Glykogengehaltes der Leber von der Ernährung,

VON MICHAEL TSCHERINOFF.

Die Ungewissheit, in der man sich noch immer über den Ursprung des Leberglykogens befindet, veranlasste den Verf., eine Reihe von Fütterungsversuchen anzustellen, welche geeignet sein könnten, den Zustand unserer Kenntnisse hierüber zu verbessern. Es handelte sich darum, eine Reihe von Thieren durch eine gegebene Zeit in verschiedener und bestimmter Weise zu füttern, und dann die relative Menge des Leberglykogens zu bestimmen. Als Versuchsthiere wurden Hühner gewählt, weil frühere Versuche gezeigt hatten, dass sie verschiedenartige und ungewöhnliche Regime besser ertragen als Säugethiere, und weil man in Rücksicht auf die Futtereinnahmen nicht auf ihren guten Willen angewiesen ist, sondern ihnen das, was sie nicht freiwillig nehmen, mit Leichtigkeit hineinstopfen kann.

Das Glykogen wurde nicht direct bestimmt, wie PAVY dies in seinen bekannten Versuchen (*Researches on the nature and treatement of diabetes, London 1862*) gethan hat. Einige seiner Zahlen sind durch ihre Höhe verdächtig, und es gelang dem Verf. auch bei darauf ge-

richteten Versuchen nicht, die Menge des Glykogens auf directem Wege mit einiger Genauigkeit zu bestimmen. Er zog somit, da es sich nicht um absolute, sondern um relative Werthe handelte, den indirecten Weg vor. Die Leber enthält an stickstofflosen Substanzen ausser dem Glykogen nur solche, die in Alkohol oder Aether löslich sind. Durch diese Lösungsmittel sind dieselben zu entfernen. Dann giebt der Stickstoffgehalt des Rückstandes einen Maassstab für die relative Menge des Glykogens, da man dem Lebergewebe mit den darin zurückgebliebenen Eiweisskörpern einen näherungsweise constanten Stickstoffgehalt zuschreiben kann.

Die rechte Hälfte der Leber wurde also unmittelbar nach dem Tode des Thieres in Streifen zerschnitten und in Weingeist von 94 Volumprocent geworfen, später in der Reibschale zerrieben, dann mit Alkohol und Aether ausgezogen, so lange dieselben etwas aufnahmen, und 12 bis 16 Stunden über Schwefelsäure getrocknet. Die so behandelte Substanz wurde nun in der Achatschale so fein als möglich gepulvert und nochmals mit Alkohol und Aether ausgezogen. Hiervon wurden bei 110° getrocknete und dann gewogene Quantitäten im Will- und Varrentrapp'schen Apparate verbrannt, das entwickelte Ammoniak in Schwefelsäure aufgefangen und durch Titriren mit Natronlösung bestimmt.

Bei einem Theile der Versuchsthiere hat Verf. noch einen zweiten Weg eingeschlagen, um das Glykogen zu bestimmen. Er theilte die linke Leberhälfte in zwei Theile, wog jeden derselben und warf den einen, in Stücke zerschnitten, in kochendes Wasser. In diesem bestimmte er den Zucker, der fertig gebildet darin enthalten war. Den anderen behandelte er mit Speichel, um das darin enthaltene Glykogen in Zucker vollständig überzuführen, und bestimmte die dann vorhandene Gesammtmenge des Zuckers, um auf diese Weise Verhältnisszahlen für das Glykogen zu erhalten. Zur Bestimmung des Zuckers bediente er sich des von Prof. Brücke angegebenen Verfahrens (*Allgemeine Wiener medicinische Zeitung, Jahrgang 1860, No. 10 und 13*), bei der jeder Verdacht einer Veränderung der Probeflüssigkeit durch die Zeit wegfällt, da dieselbe aus einer blossen Auflösung von Kupfervitriol in Wasser besteht.

Die Resultate dieser zwei Arten von Versuchen sind in der hier folgenden Tabelle zusammengestellt. Col. I. giebt Art und Dauer des Regime an; II. wie das Thier unter demselben zu- oder abgenommen hat; III. zeigt den Stickstoffgehalt in Procenten der trockenen mit Alkohol und Aether erschöpften Leber; IV. die Glykogenmengen, welche man hiernach den trockenen, mit Alkohol und Aether erschöpften Lebern in Procenten zuschreiben muss, wenn man aus den Bibra'schen Analysen den Stickstoffgehalt der hypothetisch glykogenfreien Leber zu 15,47 Proc. berechnet; V. die Glykogenmengen, welche man nach derselben Grundlage den feuchten Lebern zuschreiben muss, in Procenten; VI. giebt die Zuckermengen, welche als fertig gebildet in den Lebern gefunden wurden, in Procenten auf die feuchte Leber berechnet, und VII. die Zuckermengen, welche nach der Behandlung mit

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Hungern, 2 Tage	Fettreiches Huhn — 5 Loth	15,05	2,72	0,55	—	—
Hungern, 2 Tage	Fettreiches Huhn — 2 Loth	15,02	2,91	0,59	—	—
Kohl mit Hirsekörnern, 14 Tage	Mageres Huhn — 8 Loth	15,47	0	0	—	—
Fibrin mit Fett u. Salz, 2 Tage	+ 1 Loth	15,36	0,72	0,14	0,20	0,22
Fibrin mit Fett u. Salz, 2 Tage	0	15,18	1,88	0,38	0,36	0,34
Fleisch, 2 Tage	Fettreiches Huhn + 1 Loth	14,68	5,11	1,06	—	—
Fleisch, 4 Tage	+ 10 Loth	14,23	8,02	1,71	—	—
Gerste, 2 Tage	+ 6 Loth	11,53	26,12	6,60	—	—
Gerste, 2 Tage	+ 2 Loth	13,02	15,84	3,62	0,21	3,98
Reis, 2 Tage	— 2 Loth	12,01	22,37	5,42	0,28	6,07
Reis, 2 Tage	Fettreiches Huhn + 3 Loth	10,79	30,26	7,98	0,46	7,94
Rohrzucker mit Fibrin, 3 Tage	+ 3 Loth	12,27	20,69	4,96	0,12	5,00
Rohrzucker mit Fibrin, 3 Tage	+ 2 Loth	10,00	35,36	9,86	0,35	10,87
Rohrzucker mit Fibrin, 3 Tage	+ 1 Loth	8,92	42,34	12,80	0,20	14,25
Traubenzucker mit Fibrin, 2 Tage	+ 1 Loth	10,23	33,88	9,26	—	—

Speichel gefunden wurden, gleichfalls in Procenten auf die feuchte Leber berechnet.

Um die Verhältnisszahlen für die Glykogenmengen aus der Zuckerbestimmung abzuleiten, sollte man also hiernach zunächst die Zahlen der Columne VI von den Zahlen der Columne VII abziehen. Verf. glaubt aber, dass man hierdurch beträchtliche Fehler begehen würde. Bereits Pavy giebt an, dass in der ganz frischen Leber kein Zucker oder nur Spuren davon enthalten sind und Ritter (*Zeitschrift für rationelle Medicin, dritte R., Bd. 24*) leugnet das Vorkommen von Zucker in der frischen Leber ganz.*

Nach zwei Versuchen, welche Verf. in der Weise anstellte, dass er im Moment des Tödtens selbst ein Leberstück ausschnitt und dies so-

* Von einem Hunde, der 8 Tage nur Wasser erhalten hatte, und dann durch Verblutung getödtet war, führt Bernard bereits in seinem *Liquides de l'organisme. Paris 1859. Vol. II. pag. 127* an, dass keine deutlich nachweisbaren Spuren von Zucker im Lebergewebe enthalten gewesen seien, und leitet dies von dem Tode durch Verblutung ab.

gleich in siedendes Wasser warf, schätzte er die darin enthaltene Zuckermenge etwa auf 0,1 Proc. der frischen Lebersubstanz, und man muss somit glauben, dass die in Columne VI enthaltenen Zahlen zum grossen Theile von nach dem Tode gebildetem Zucker herrühren, da mit dem Hineinwerfen der für die Stickstoffbestimmung bestimmten Stücke in Weingeist und dem Wägen drei bis vier Minuten vergingen. Man wird sich deshalb nach des Verf. Ansicht am meisten der Wahrheit nähern, wenn man die Zahlen der Columne VII sämmtlich um 0,1 verkleinert und sie dann als die Repräsentanten des aus dem Glykogen gebildeten Zuckers ansieht.

Zu den Versuchen im Allgemeinen ist noch zu bemerken, dass alle Versuchsthiere, ehe sie dem Regime unterworfen wurden, zwei Tage fasteten, natürlich mit Ausnahme der beiden, bei denen das Regime selbst im Fasten bestand. Als Verf. seine Arbeit anfing, führte er das Regime für eine grössere Anzahl von Tagen durch, als in den hier mitgetheilten Versuchen; aber er überzeugte mich bald, dass die Zusammensetzung der Leber rasch geändert wird, so dass die letzten zwei bis vier Tage maassgebend sind. Eine längere Versuchsdauer ist sogar geeignet die Resultate unbrauchbar zu machen, indem das Thier als Ganzes durch dieselbe verändert wird und oft nicht unbeträchtlich leidet.

In Rücksicht auf den Versuch, in dem Kohl und Hirsekörner gefüttert wurden, ist hinzuzufügen, dass beide als Abmagerungsfutter, das heisst, in unzureichender Menge gegeben wurden. Es zeigt sich dies auch in der Gewichtsabnahme um 8 Loth in 14 Tagen. Das Thier war schon im Beginne des Versuches mager und als es geschlachtet wurde, hatte die Abmagerung einen sehr hohen Grad erreicht.

Das Resultat des Versuches steht also durchaus nicht im Widerspruche mit den übrigen Versuchen mit vegetabilischem Futter, in denen die Kohlenhydrate in Ueberfluss gereicht wurden und demgemäss hohe Glykogenziffern erscheinen. Es war nur ein protrahirter Hungerversuch, der mit ganz oder nahezu vollständiger Aufzehrung des Leberglykogens endigte.

Wenn man die obigen Versuchsresultate ansieht, so stellen sie die Thatsache ausser Zweifel, dass die Kohlenhydrate im Futter, wenn sie reichlich zugeführt werden, bereits in wenig Tagen das Glykogen auffällig vermehren, während den Eiweisskörpern und den Fetten eine solche Wirkung nicht zukommt. Der erste Gedanke wird also der sein, dass sich das Glykogen aus den genossenen Kohlenhydraten gebildet habe. Nach den Erfahrungen, welche in neuerer Zeit über die Verbreitung des Dextrins im Körper der körnerfressenden Thiere und die Anhäufung desselben in der Leber eines Pferdes, Limpricht (*Annalen der Chemie und Pharmacie, Band 133, Seite 293*) gemacht sind, würde diese Ansicht, soweit sie die Stärke betrifft, auch keine besonderen Schwierigkeiten bieten. Die vorliegenden Versuche weisen aber aus, dass der Zucker in demselben, ja in noch höherem Grade als die Stärke Anhäufung von Leberglykogen hervorrufe, und es ist doch in der That aus chemischen Gründen ziemlich unwahrscheinlich, dass

sich der Zucker im Thierkörper in Leberglykogen umgewandelt habe.

Alle mit Zucker gestopften Hühner haben Fettlebern bekommen. Auch bei Reis kamen Fettlebern vor, aber nur zwei in vier Fällen, während sie nach Zucker schon in drei Tagen ausnahmslos eintraten. Um dies Factum zu constatiren, wurden im Ganzen 13 Hühner je drei Tage mit Zucker gestopft. Sie bekamen sämmtlich Fettlebern, gleichviel ob dem Zucker Fibrin oder Reis zugesetzt wurde. Sie hatten dabei entweder zwei Tage gehungert, oder sie waren durch längere Zeit, theils 8 theils 14 Tage, auf Abmagerungsfutter, das aus Kohl und Hirse bestand, gesetzt worden. Die Thiere, die probeweise vom Abmagerungsfutter genommen und abgeschlachtet wurden, zeigten keine Spur von Fettansammlung in der Leber, die aber, die drei Tage mit Zucker gestopft waren, hatten ausgesprochene, weisse Fettlebern, selbst wenn der übrige Körper im höchsten Grade abgemagert war.*

Dieser Umstand kann auf den Gedanken bringen, dass vielleicht der hohe Glykogengehalt nur ein scheinbarer gewesen sei, indem der Gehalt an Eiweisskörpern in den Fettlebern vermindert war; aber dem ist nicht so. Erstens waren die Fettlebern nicht nur fettreicher, sondern auch grösser. Die Vergleichung des Lebergewichtes von zwei gleich grossen Hühnern, eines wie das andere ohne Fettleber, gab das Verhältniss von 3 zu 2. Zweitens würde auch die reichlichste Annahme für Verminderung der Eiweisskörper solche Ziffern, wie uns vorliegen, nicht erklären können. Hätte der Zucker das Glykogen nicht vermehrt, so müssten die durch dreitägiges Stopfen mit Fibrin und Zucker erzielten Lebern an Glykogengehalt noch unter denen stehen, welche nach zweitägigem Stopfen mit Fibrin und Fett gefunden wurden. Die ersteren liessen uns aber aus der Stickstoffbestimmung 20,69 bis 42,34 Proc der trockenen mit Alkohol und Aether erschöpften Substanz als Glykogen berechnen, die letzteren 0,72 bis 1,88 Proc.

Endlich müsste, wenn das Glykogen in den Fettlebern nicht absolut vermehrt gewesen wäre, sich dies durch die niedrigeren aus der Zuckerbestimmung erhaltenen Ziffern erweisen. Diese Ziffern zeigen aber bei den Fettlebern nahezu dasselbe Verhältniss zu den aus den Stickstoffsbestimmungen erhaltenen Ziffern, wie in anderen Lebern.

Das Glykogen wird also durch das Stopfen mit Zucker absolut vermehrt. Dies ist in Uebereinstimmung mit den Angaben von Pavy, wenn Verf. auch nicht so grosse Zahlen erhalten hat als er. Da es nun, wie gesagt, vom chemischen Standpunkte aus wesentliche Schwierigkeiten hat, anzunehmen, dass sich der Zucker im Thierkörper direct in Glykogen umwandele, so müssen noch die anderen Möglichkeiten ins Auge gefasst werden. Als solche bietet sich zunächst die dar, dass normaler Weise eine stete Bildung beziehungsweise Ablagerung, und

* Bei dieser Gelegenheit erwähnt Verf., dass er sich überzeugt habe, dass im Darmcanale und in den Chylusgefässen kein Fett war. Er thut dies deshalb, weil Grouven in neuerer Zeit die Ansicht aufgestellt hat, dass sich die Kohlenhydrate (bei Wiederkäuern) im Darmcanale in Fett umwandeln. Bei Fütterung mit Rohrzucker wurde immer viel Traubenzucker im Dünndarme gefunden.

ein steter Verbrauch von Fett und Glykogen in der Leber stattfinde, und dass der Verbrauch durch das reichliche Vorhandensein eines anderen leicht oxydirbaren Stoffes im Blute, also in vorliegendem Falle des Zuckers, beziehungsweise seiner nächsten Umwandlungs- und Zersetzungsproducte, gehemmt werde, und sich in Folge davon Fett und Glykogen in der Leber anhäufen; während umgekehrt, wenn im Futter wenig Kohlenhydrate sind, wie im Fleisch, oder gar keine, wie dies bei der Fütterung mit Fibrin, Fett und Salz der Fall war, das Blut an Umwandlungs- und Zersetzungsproducten der Kohlenhydrate verarmt und in Folge davon ein stärkerer Verbrauch von Leberglykogen als bei normaler Körnerfütterung stattfindet, auch dann, wenn das Thier sich übrigens wohl befindet und an Gewicht zunimmt.

Wenn man auch diese Deutung der Versuchsresultate nicht annehmbar findet, so bleibt nichts Anderes übrig, als dass der Zucker auf nicht näher zu bezeichnende Weise eine krankhafte Production von Glykogen und von Fett in der Leber hervorgerufen habe. Es ist aber wohl zu bemerken, dass diese Vorstellung, so unbestimmt wie sie ist, noch nicht einmal allen Versuchsresultaten genügt. Sie erklärt nicht warum bei Fütterung mit Gerste so sehr viel grössere Glykogenmengen erhalten wurden als bei Fleischfütterung. Denn einerseits kann man die hohen Glykogenziffern bei Gerste nicht als Folge einer Krankheit bezeichnen, da die Gerste das normale Futter auf allen Hühnerhöfen ist, anderseits ist dies aber ebenso wenig erlaubt in Rücksicht auf die niedrigen Ziffern, welche nach zwei- und viertägiger Fleischfütterung erhalten wurden; denn die Hühner ertragen Fleischfütterung sehr gut. Verf. hat, um dies zu constatiren, ein Huhn drei Monate lang ausschliesslich mit Fleisch (Pferdefleisch, wie auch in den übrigen Versuchen) gefüttert. Es war vollkommen gesund und als es geschlachtet wurde, erwies es sich als eines der fettesten Hühner, die der Verf. je gesehen hat. Man müsste also die letzte Hypothese, damit sie auf alle Versuchsresultate anwendbar sei, noch dahin erweitern, dass der Genuss von Kohlenhydraten im Allgemeinen eine Production von Leberglykogen hervorrufe, bei der aber die Kohlenhydrate selbst nicht das Material für eben dieses Leberglykogen hergeben. Verf. glaubt nicht, dass diese Hypothese bis jetzt mit irgend welchen positiven Gründen gestützt werden kann. (*Sitzungsber. der Wiener Akad. Bd. 51. S. 412. April 1865.*)

Ueber den Xanthin-Gehalt der Leber,

von A. Almén.

Das Verfahren des Verf. zur Darstellung des Xanthins aus der Ochsenleber war genau dasselbe, wie es Städeler (*Centralbl. 1861. S. 63*) empfohlen hat. Die Ausbeute an Xanthinkörpern betrug 0,024 Proc. vom Gewichte der Leber, also fast genau so viel, wie es Städeler für Hundefleisch gefunden hat (*Ebendas. S. 64*). Um etwa vorhandenes Hypoxanthin oder Guanin vom Xanthin zu trennen, wurde eine Kochung

mit 400 C.-C. verdünnter Salzsäure vorgenommen und das Ganze 12 Stunden lang bei Seite gestellt. Die Lösung, welche das Hypoxanthin oder Guanin enthalten musste, wurde vom Xanthin abfiltrirt und lieferte beim Verdunsten gelbliche Krusten, die unter dem Mikroskope ganz die Formen des salzsauren Xanthins zeigten. Auch die Mutterlaugen derselben lieferten kein Hypoxanthin, so dass demnach neben Xanthin keine wesentliche Menge Hypoxanthin oder Guanin in der Leber vorzukommen scheint. Auch die Elementaranalyse bestätigte diese Beobachtung.

Um das Xanthin vom Farbstoffe zu befreien, wurde es in mässig verdünnter heisser Salzsäure gelöst, mit Blutkohle digerirt und eingedampft, wobei man ganz farblose Krystalle des salzsauren Xanthins erhielt. Die Kohle hält jedoch so hartnäckig $^3/_4$ der ganzen Ausbeute zurück, dass man dieselbe mit siedendem Wasser nicht ausziehen kann, und auch mit Ammoniak nur durch oftmaliges Behandeln einen Erfolg erhielt.

Einige Versuche, die der Verf. über die Löslichkeit des Xanthins in Wasser anstellte, ergaben folgendes Resultat: 1 Theil Xanthin ist bei 16° in 14151 Thl. oder bei einem zweiten Versuche in 14583 Thl. Wasser löslich. Siedendes Wasser löst Xanthin in dem Verhältniss 1498 : 1 oder 1336 : 1.

Von Prof. STÄDELER erhielt der Verf. eine Quantität des von demselben aus Hundefleisch dargestellten xanthinähnlichen Körpers zur Prüfung auf Xanthin und Hypoxanthin. Die fleischfarbene Masse löste sich in Ammoniak, dem etwas kohlensaures Ammoniak zugesetzt worden war, mit schwacher Trübung und setzte beim Verdunsten Xanthinkörper in Form eines leichten gelben Pulvers ab. Dasselbe löste sich leicht und vollkommen in verdünnter Salzsäure und konnte durch wiederholte Krystallisation von einem braunen Farbstoff befreit werden. Beim raschen Verdunsten der salzsauren Lösung blieb das Salz in ähnlichen Formen zurück, wie das salzsaure Xanthin, hingegen bei langsamer Verdunstung in regelmässigen mehrere Linien langen Prismen. Die analytischen Resultate stimmten mit der Formel des salzsauren Hypoxanthins $C_{10}H_4NO_2$. HCl + 2aq. Um das Hypoxanthin rein darzustellen und auf eine mögliche Verunreinigung mit Xanthin zu prüfen, schied der Verf. das Hypoxanthin durch Ammoniak ab, und löste es in 300 Th. Wassers, in welchem dasselbe nach STÄDELER's Versuchen löslich ist. Wäre Xanthin zugegen gewesen, so hätte eine Trübung entstehen müssen, weil dasselbe erst in 14000 Th. Wasser löslich ist, und der Verf. glaubt daher aus der Abwesenheit einer Trübung auf die Abwesenheit des Xanthins schliessen zu dürfen. Auch die Analyse bestätigte die Vermuthung, dass der aus dem Hundefleische erhaltene Körper reines Hypoxanthin sei. Schliesslich erwähnt der Verf. noch, dass Hypoxanthin beim Erwärmen auf Platinblech während der Zersetzung schmilzt, was beim Xanthin nicht der Fall ist. (*Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 96. 2. u. 3. Hft. S. 98.*)

Ueber die Borsäure-Aether,

von H. Schiff und E. Bechi.

Die Bildung der Borsäureäther geht leicht nach der Gleichung $\left.\begin{matrix}B\\B\end{matrix}\right\}O_3 + 3\left.\begin{matrix}Ae\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}B\\Ae_3\end{matrix}\right\}O_3 + \left.\begin{matrix}B\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$ (Ae = Alkoholradical) vor sich, wenn man überschüssigen Alkohol auf wasserfreie Borsäure bei 120° einwirken lässt. Man trennt den gebildeten Aether vom überschüssigen Alkohol durch fractionirte Destillation, und behandelt die verschiedenen Fractionen durch concentrirte Schwefelsäure. Man erhält so zwei Schichten, deren oberste den Aether mit etwas Alkohol und einer Spur Schwefelsäure enthält.

Erhitzt man diese Aether, die drei Atome Alkoholradical enthalten, mit wasserfreier Borsäure, so entstehen Aether mit einem Atom Alkoholradical nach der Gleichung: $\left.\begin{matrix}B\\Ae_3\end{matrix}\right\}O_3 + \left.\begin{matrix}B\\B\end{matrix}\right\}O_3 = 3\left.\begin{matrix}B\\Ae\end{matrix}\right\}O_2$. Bedient man sich bei der Einwirkung von Borsäureanhydrid auf Alkohol statt eines Ueberschusses des letzteren überschüssiger Borsäure, so erhält man ein Gemenge beider Reihen von Aethern. In diesem Falle entfernt man die dreiatomigen Aether durch Destillation, bis die Temperatur den Siedepunkt derselben um 20 bis 30° überschritten hat. Der Rest besteht aus dem einatomigen Aether mit Borsäure verunreinigt, die man leicht durch wasserfreien Aether trennen kann. Alkohol kann man in diesem Falle nicht anwenden, da derselbe energisch auf die einatomigen Aether einwirkt und sie in solche mit drei Atomen Alkoholradical umwandelt. Auf diese Weise gelang es den Verff., durch homologe Alkohole gemischte Aether darzustellen.

Unterwirft man die einatomigem Aether einer Temperatur von 250—290°, so zerfallen sie nach der Gleichung: $4\left.\begin{matrix}Ae\\B\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}B\\Ae_3\end{matrix}\right\}O_3 + \left.\begin{matrix}B_3\\Ae\end{matrix}\right\}O_3$. Diese Aether $\left.\begin{matrix}B_3\\Ae\end{matrix}\right\}O_3$ sind glasartige Substanzen, die sich bei sehr hohen Temperaturen unter Freiwerden von wasserfreier Borsäure zersetzen.

Die nicht gesättigten Borsäureäther verbinden sich weder mit Aethyloxyd, noch mit Iodiden der Alkoholradicale. Letztere Reaction hätte die Borsäureätherhydrine geben müssen. (*Compt. rendus. T. 61. p. 697. Octbr. 1865.*)

Neues Verfahren zur Extraction des Goldes aus Golderzen, namentlich Kiesen und anderen Erzen von nur geringem Goldgehalte,

von H. Jackson und W. A. Ott.

Unter den verschiedenen, in neuerer Zeit eingeführten Verbesserungen in der Extraction des Goldes aus göldischen Erzen nimmt das

Verfahren von PLATTNER, sowohl was wissenschaftlichen Werth als die praktischen Vorzüge anbelangt, den ersten Rang ein. In Amerika ist dagegen fast überall der Amalgamationsprocess in Anwendung und jede denkbare Verbesserung desselben ist dort eingeführt worden, weshalb man wohl mit Recht behaupten kann, dass dieser Process einen Standpunkt erreicht hat, auf welchem noch bessere Resultate nicht zu erwarten sind. Obgleich seit vielen Jahren wohl gekannt und in grosser Ausdehnung angewendet, ist die Amalgamation doch nicht frei von bedeutenden Mängeln, welche in Bezug auf Kostenersparniss wohl niemals beseitigt werden können. Dies ist auch eine allgemein anerkannte Thatsache und der Amalgamationsprocess würde jedenfalls schon gänzlich aufgegeben worden sein, wenn ein praktischeres und vortheilhafteres Verfahren zur Entgoldung der Erze existirte.

Zur Behandlung armer Golderze lässt sich die Amalgamation nicht mit Vortheil anwenden, indem in Folge der feinen Zertheilung des Goldes nur eine sehr unvollkommene Berührung dieses Metalles mit dem Quecksilber, somit eine nur sehr unvollständige Amalgamirung möglich ist. Durch zahlreiche Untersuchungen und Proben ist die Unmöglichkeit dargethan worden, diese Uebelstände zu vermeiden, selbst wenn die einzelnen Operationen des Processes mit der genauesten Sorgfalt ausgeführt werden.

Aus diesen Gründen empfahl PLATTNER die Anwendung von Chlor zur Gewinnung des Goldes aus seinen Erzen. Dieses Verfahren wurde im Grossen bekanntlich zuerst zu Reichenstein in Schlesien angewendet, wo ausserordentlich grosse Mengen Rückstände von der Verhüttung von Arsenerzen, sogenannte Arsenikabbrände, seit Jahrhunderten sich angehäuft hatten. Obgleich diese Abbrände ausserordentlich goldarm und zur Verarbeitung mit Anwendung irgend eines anderen bekannten Mittels durchaus nicht geeignet sind, so werden dieselben jetzt doch mittels Chlor mit nicht unbedeutendem Vortheile auf Gold verhüttet.

Aehnliche befriedigende Resultate hat man zu Schemnitz und Schmöllnitz in Ungarn, sowie an noch mehreren anderen Orten erhalten, wo ganze Berge von früher als werthlos über die Halde gestürzten Rückständen von Neuem in Arbeit genommen und jede Spur von Gold zugute gemacht werden.

PLATTNER gelangte bald zu dem Schlusse, dass das von ihm angegebene Verfahren zur Zugutemachung natürlicher, vorher hüttenmännisch noch nicht behandelter Erze, — namentlich solcher, die das Gold in mineralisirtem oder vererztem Zustande enthalten — einer Abänderung oder Verbesserung bedürfe; allein er wurde durch seinen zu frühen Tod an der weiteren Verfolgung seiner Pläne gehindert.

Seitdem hat sich in Europa Niemand besondere Mühe gegeben, den Plattner'schen Goldscheidungsprocess zur Zugutemachung natürlicher Golderze anzuwenden, weil göldische Erze in diesem Erdtheile verhältnissmässig selten sind.

Zur Erklärung der Mängel dieses Processes dürfte es erforderlich sein, auf mehrere Einzelnheiten einzugehen. Die Erze müssen vor ihre

Behandlung mit Chlor aufbereitet und ebenso fein gepulvert werden, wie die zur Amalgamation bestimmten. Schwefelhaltige Erze müssen überdies geröstet werden, bis alle ausser dem Golde vorhandenen Metalle auf ihre höchste Oxydationsstufe gebracht sind, indem in diesem Zustande das Chlor nur sehr wenig auf sie einwirkt und das Gold beinahe allein in Lösung geht. Das so vorbereitete Erz kommt in irdene oder in hölzerne mit Blei ausgefütterte Gefässe und dann wird Chlorgas durch dasselbe geleitet, bis es gänzlich damit imprägnirt ist. Darauf wird die Masse mit lauwarmem Wasser übergossen; die dadurch entstandene Goldlösung wird nach dem Filtriren mittels Schwefelwasserstoffgas gefällt und der auf diese Weise erhaltene, aus Schwefelgold und anderen Schwefelmetallen bestehende Niederschlag in Königswasser aufgelöst. Durch Zusatz von Eisenvitriol wird das Gold in metallischem, fein zertheiltem, ganz silber- und kupferfreiem Zustande niedergeschlagen und kann nun, nach gehörigem Auswaschen, direct zum Regulus zusammengeschmolzen werden.

Diese Methode ist vollkommen geeignet zur Entgoldung von goldführendem, das Gold fein vertheilt enthaltendem Quarze, sowie von Erzen, welche nur sehr wenig Schwefelmetalle führen, somit also keiner vollständigen, kostspieligen Röstarbeit bedürfen. Auch zur Entgoldung von Rückständen und Abbränden ist das Verfahren durchaus passend, wenngleich der vom Erfinder empfohlene Apparat die Ausführung nur in kleinem Maassstabe zulässt. Bei der Behandlung der an Schwefelmetallen reichen Erze dagegen, wie z. B. der amerikanischen vom Colorado, stellen sich der Anwendung dieses Extractionsverfahrens zwei wesentliche Uebelstände entgegen, nämlich:

1. es ist ein Ueberschuss von Chlor nöthig und
2. die Erze werden sehr selten vollständig entgoldet, so dass die Rückstände fast immer noch goldhaltig sich zeigen.

Fasst man diese Hindernisse näher ins Auge, so findet man, dass es die billigste Art des Chlorürens sein würde, wenn man blos die zur Auflösung des gesammten Goldgehaltes in einem bestimmten Erze erforderliche Chlormenge anwenden könnte. Dies ist aber vielleicht niemals der Fall und es wird stets weit mehr Chlor nöthig sein, indem das fein zertheilte Erz, namentlich die in demselben vorhandenen Oxyde, das Gas absorbiren, ohne es chemisch zu binden.

Bei Plattner's Entgoldungsverfahren muss eine bedeutende Menge Chlorgas verloren gehen, und demzufolge müssen sich die Hüttenkosten um so mehr steigern, je grösser das Absorptionsvermögen des Erzes für dieses Gas ist und je höher die zur Darstellung des letzteren erforderlichen Säuren und anderen Materialien im Preise stehen. Wenn auch dieser Uebelstand nicht ganz zu beseitigen ist, so ist dies doch theilweise möglich, nach einer Methode, auf welche die Verff. nicht näher eingehen, sondern sich mit der Bemerkung begnügen, dass durch Anwendung eines besonderen Entschwefelungsverfahrens fast die Hälfte von der auf den Reichensteiner Werken erforderlichen Chlormenge erspart wird. Auf diesem Punkte beruht der erste Vorzug der neuen Entgoldungsmethode.

Plattner's Goldextractions-Verfahren leidet an noch einem anderen Uebelstande. In Folge eines unvollständigen Abröstens und der Gegenwart basischer Salze und Sulphuride können Verbindungen von Chlor und Schwefel entstehen, welche zu einer secundären Zersetzung Anlass geben und auf das bereits gebildete Chlorgold wirken, so dass sich eine der vorhandenen Schwefelmenge proportionale Quantität Gold ausscheidet und auf diese Weise für den Process verloren geht.

Das beste Mittel zur Beseitigung dieses Uebelstandes würde unzweifelhaft ein vollständiges, bis zur Entfernung jeder Spur von Schwefel getriebenes Abrösten sein; wer aber mit den dabei in der Praxis, namentlich bei der Behandlung von Kupferkies sich entgegenstellenden Schwierigkeiten vertraut ist, wird auf dieses Mittel verzichten.

Bei ihrem Entgoldungsverfahren vermeiden die Verff. die Abscheidung von Gold in einer von der beschriebenen abweichenden Weise, indem sie unterchlorige Säure anstatt des Chlors anwenden und das Erz den Einwirkungen dieses Gases aussetzen. Kommt die gasförmige unterchlorige Säure mit den im Erze zurückgebliebenen Schwefelverbindungen in Berührung, so zerfällt sie in ihre Bestandtheile, indem ihr Sauerstoff sich mit dem Schwefel zur höchsten Oxydationsstufe des letzteren verbindet, während das freigewordene Chlor an das Gold tritt.

Durch die Anwendung der unterchlorigen Säure zum Entgolden werden zwei bedeutende Vortheile erlangt, nämlich: 1. die Bildung nachtheilig wirkender Verbindungen wird mittels der oxydirenden Einwirkung des frei werdenden Sauerstoffs gänzlich vermieden; 2. das Chlor wirkt im Entbindungsmomente, in welchem es den höchsten Grad der chemischen Verwandtschaft besitzt. In Folge dieses äusserst vortheilhaften Umstandes ist dies Verfahren — abgesehen davon, dass dadurch der Gang der Operation bedeutend beschleunigt wird — sowohl zur Entgoldung von solchen Erzen anwendbar, welche das Gold in sehr fein zertheilten Partikelchen enthalten, als auch von solchen, in denen es in weniger feinen Theilen eingesprengt ist.

Das hiermit im Wesentlichen beschriebene Verfahren erfordert, gleich allen übrigen Entgoldungsmethoden, eine vollständige Pulverisirung, dann ein tüchtiges Abrösten, wenn die Erze Schwefel enthalten. Bei einem etwaigen Kupfergehalte der Erze dürfte es räthlich sein, dieselben zu rösten, die dabei gebildeten Kupfersalze mit Wasser auszuziehen und das Kupfer auf geeignete Weise niederzuschlagen. In beiden Fällen kann man dann sogleich zur Behandlung mit unterchloriger Säure übergehen.

Zunächst fragt es sich, ob dieses Gas im Grossen billig genug geliefert werden kann. Gegenüber den ungeheuren Massen desselben, die zur Fabrication von Bleichsalzen, namentlich von Chlorkalk, jährlich dargestellt werden, kann diese Frage zuversichtlich bejaht werden. Es sind dazu keine anderen Localitäten, keine anderen Apparate nöthig, als die zur Fabrication der erwähnten Präparate erforderlichen, mit Ausnahme einer Bleiretorte, welche zwischen dem Chlorer

lungsapparate und dem zur Magazinirung der Erze dienenden Gebäude aufgestellt und mit einer Lösung von schwefelsaurem Natron (gewöhnlichem Glaubersalze) gefüllt wird. Auf diesem Wege erhielt man die unterchlorige Säure in freiem Zustande.

Der Chlorgenerator erheischt, im Verhältnisse zu der Imprägnirungskammer, kleinere Dimensionen, als der zur Chlorkalkfabrication erforderliche Entwickelungsapparat. Die Imprägnirungskammer ist aus Kieselsandstein oder Ziegelsteinen aufgeführt und mehr hoch als breit. Auf ihren Innenseiten muss sie mit Asphalt überzogen werden. An den Längsseiten werden 8 bis 10 Fuss lange und 2 Fuss breite Breter in horizontaler Lage so übereinander angebracht, dass sie Fächer von ungefähr 4 Zoll Höhe bilden, welche zur Aufnahme des Erzes dienen. In der Mitte dieser Kammer bleibt ein schmaler Gang; durch zwei Fenster in ihren Wänden lässt sich der Verlauf des Processes überwachen und eine Thür an einer der schmalen Seiten gestattet den Zutritt zu dem Raume. Ist die Imprägnirung vollendet, so beobachtet man an den Fenstern ein grün gefärbtes Gas; dann wird die bisher fest verschlossen gewesene Thür geöffnet, um dem Gase Ausgang zu verschaffen und hernach das Erz austragen zu können.

Die nächstfolgende Operation, die Extraction, wird entweder durch Centrifugalkraft oder durch eine hydraulische Presse, unter Anwendung von Wasser, bewirkt. Auf diese Weise erhält man eine sehr concentrirte Lauge, aus welcher das Gold entweder direct durch schwefelsaures Eisenoxydul, oder durch Behandlung zuerst mit Schwefelwasserstoffgas und dann mit schwefelsaurem Eisenoxydul niedergeschlagen wird.

Beide Operationen sind sehr einfach und erfordern keinen besonderen oder irgendwie kostspieligen Apparat.

Im Vergleiche mit dem Amalgamationsverfahren und in Anbetracht, dass die Kosten der Errichtung einer solchen Anlage ebenso hoch wie für die Anwendung dieser neuen Methode sind, bietet dieselbe ausser den bereits angeführten Vortheilen noch folgende dar: 1. der Werth der bei den verschiedenen Operationen ganz verloren gehenden Materialien ist weit geringer, insofern dieselben weit billiger sind, als das Quecksilber; 2. der durch das Abdestilliren des Quecksilbers verursachte bedeutende Aufwand an Brennmaterial fällt ganz weg; 3. eine Reinigung des extrahirten Goldes ist unnöthig, da aus der Chlorgoldlösung ganz reines Gold niedergeschlagen wird; 4. die Gesundheit der Arbeiter wird durchaus nicht gefährdet. (*Journal of the Franklin Institute. Juli 1865. p. 26;* durch *Polytechn. Journ. Bd. 178. S. 211.*)

Untersuchung der Aloë succotrina,

von Dr. Czumpelik (mitgetheilt von Rochleder.) *

„Herr Magister Pharm. Czumpelik hat die Untersuchung der *Aloë succotrina*, mit der er sich als Stipendist am Prager chemischen Laboratorium durch zwei Jahre beschäftigt hatte, nach Ablauf des Stipendiums durch dieses Jahr (1862) fortgesetzt. Obwohl die Arbeit noch nicht vollendet ist, glaube ich doch, dass es zweckmässig ist, die bis jetzt gewonnenen Resultate in Kürze hier mitzutheilen. Die *Aloë succotrina* muss nach den bis jetzt gewonnenen Resultaten angesehen werden als ein Gemenge von Substanzen, die in dem Safte der Aloëblätter enthalten sind, mit einer nicht geringen Quantität von Körpern, die durch Zersetzung der ursprünglichen Bestandtheile entstanden sind, abgesehen von Sand, Holzstücken und anderen derlei Unreinigkeiten, die in bald grösserer, bald geringerer Menge zugegen sind. Zu den eigentlichen Bestandtheilen der Aloë gehört ein krystallisirter Körper, der in allen seinen Eigenschaften von dem Aloïn wesentlich verschieden ist. Er lässt sich aus erwärmtem, wässrigem Weingeiste umkrystallisiren und auf diese Weise rein erhalten. Seine Natur zu erforschen muss weiteren Versuchen vorbehalten bleiben. Ein zweiter Bestandtheil der Aloë ist das Aloïn, welches bis jetzt aus der *Aloë succotrina* vergeblich darzustellen versucht wurde. Die Menge des Aloïns ist nicht unbedeutend und beträgt circa 1 Loth auf $1^1/_2$ Pfd. Aloë. Der Verf. hat es in allen im Handel vorkommenden Sorten von *Aloë succotrina*, deren man habhaft werden konnte, aufgefunden. Er hat auch das Bromaloïn von Stenhouse daraus dargestellt, so dass an der Identität dieses Aloïns mit dem aus Barbadoes-Aloë kein Zweifel ist. Durch Behandlung einer weingeistigen Aloïn-Lösung mit Salzsäure wird das Aloïn zerlegt und giebt dabei ein gelbes krystallisirtes Spaltungsproduct, welches mit Alkalien dieselbe Reaction zeigt, wie die Chrysophansäure. Ein dritter Bestandtheil der Aloë ist ein schön gelbes, beim Betropfen mit Salzsäure sich blutroth färbendes Harz. Dieses wird durch Behandlung mit Alkalien in wässriger Lösung bei erhöhter Temperatur zerlegt und giebt dabei, neben anderen, den farblosen in zollangen Nadeln krystallisirten Körper, den man auch erhält, wenn Aloë direct mit Aetznatronlösung gekocht, die Flüssigkeit mit Schwefelsäure gesättigt und mit Aether ausgezogen wird. Der vierte Bestandtheil endlich ist ein Gerbstoff, eine adstringirend schmeckende, Eisenoxydsalze schwärzende Substanz, die nur in geringer Menge vorhanden ist, offenbar in Folge der leichten Veränderlichkeit zum grössten Theile im zersetzten Zustande sich unter den Stoffen findet, welche die Aloëbestandtheile begleiten. Diese Substanzen bleiben ungelöst zurück, wenn die Aloë mit wenig mehr als

* Diese bisher nur in den Sitzungsberichten der böhmischen Gesellschaft der Wissenschaften veröffentlichte Abhandlung wird als zweiter Theil einer im Centralblatte 1862 mitgetheilten Untersuchung auf speciellen Wunsch des Verf.'s hier nachträglich zum Abdruck gebracht, da selbiger die Untersuchung wieder aufgenommen hat, inzwischen aber andere Arbeiten über Aloë erschienen sind.

der gleichen Gewichtsmenge von wasserfreiem Alkohol im gepulverten Zustande behandelt wird. Sie sind schwarz von Farbe und unmöglich als solche in dem Safte der Aloëblätter fertig gebildet vorhanden. — Ich erlaube mir hier noch eine Bemerkung hinzuzufügen, welche das Aloïn betrifft. STENHOUSE hat für dieses purgirende Princip, das SMITH in der Barbadoes-Aloë èntdeckte, die Formel $C_{34}H_{18}O_{14}$ aufgestellt. Dieser Zusammensetzung nach ist das Aloë nicht unwahrscheinlich ein Glykosid, das sich nach der Gleichung $C_{34}H_{18}O_{14} + 4HO$ in $C_{12}H_{12}O_{12}$ und $C_{22}H_{10}O_6$ spalten würde. Dieses $C_{22}H_{10}O_6$, welches ich *Aloëtin* nennen würde, wäre homolog mit der Chrysophansäure, dem purgirenden Stoffe der Rhabarber, und das dritte Glied der Reihe, die mit dem Purpurin des Krappes beginnt,

$C_{18}H_6O_6$ = Purpurin
$C_{20}H_8O_6$ = Chrysophan
$C_{22}H_{10}O_6$ = Aloëtin.

Die Aehnlichkeit des von Hrn. CZUMPELIK gefundenen Spaltungsproductes mit Chrysophansäure spricht für diese Vermuthung. Da derselbe die Arbeit über Aloë noch fortzusetzen gedenkt, so muss der Erfolg seiner weiteren Versuche abgewartet werden." (*Sitzungsber. der königl. böhm. Ges. der Wissenschaften 1862.*)

Kleine Mittheilungen.

Coronilla varia, von Dr. CZUMPELIK. Da in botanischen Werken unter den einheimischen Leguminosen die Kronviole als giftig angeführt wird, hat der Verf. diese Pflanze einer Untersuchung unterworfen. Vorläufig giebt er als wesentlichen Bestandtheil einen nach Senföl riechenden, die Augen und Nasenschleimhäute reizenden Körper an, über dessen Natur sowie über die anderen Bestandtheile er später ausführlicher berichten wird. *(Nach einer Mitth. des Verf.'s.)*

Ueber Carminsäure, von SCHALLER. Zur Darstellung einer ganz reinen Säure behandelte der Verf. die durch Erschöpfung der Cochenille mit kochendem Wasser erhaltene Flüssigkeit mit essigsaurem Blei, dem er etwas Essigsäure zugesetzt hatte. Der Niederschlag wurde mit Schwefelsäure zersetzt, das Bleisalz abfiltrirt, und das Filtrat nochmals mit essigsaurem Blei behandelt, um die Säure von allen fremden Körpern zu befreien. Man muss hierbei sorgfältig allen Ueberschuss von Schwefelsäure vermeiden, weshalb man lieber etwas carminsaures Blei unzersetzt lässt. Nach der dritten Behandlung mit essigsaurem Blei und Essigsäure wird der Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und die Carminsäure in Alkohol gelöst. Beim Eindampfen erhält man kleine Krystalle, die bei genauerer mikroskopischer Betrachtung mit einer gelben organischen Substanz imprägnirt erscheinen. Diese gelben Krystalle sind in Wasser unlöslich, was sie von Carminsäure zu trennen erlaubt. Ihre Analyse konnte der Verf. aus Mangel an Material nicht ausführen. Die von diesen Krystallen getrennte Carminsäurelösung wird im Wasserbade eingedampft, von Alkohol oder Aether wieder aufgenommen und analysirt. Die Analyse führte zu der Formel $\Theta_9H_{10}O_8$. Um das Aequivalent der Säure festzustellen, untersuchte der Verf. mehrere Salze. Es geht aus dieser Untersuchung hervor, dass die Carminsäure zweibasisch ist, ihre rationelle Formel ist daher $\left.\begin{matrix}\Theta_9H_6O_8\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta$. Carminsaures Natron krystallisirt. Man erhält es, wenn man eine ¹koholische Lösung der Säure mit einer Lösung von Natron in absolutem Alkohol setzt. Es bildet sich ein Niederschlag, der mit Alkohol ausgewaschen und aus ser umkrystallisirt wird. *(Bull. de la Soc. Ch. S. 414. Décbr. 1864.)*

Reines Monochlorbenzol. Nach einem Versuche von SCHMID (veranlasst durch FITTIG) wird durch alkoholische Kalilösung das Chlorbenzol in Phenol und Chlorkalium zerlegt. Die von CHURCH beschriebene Umwandlung des Chlorbenzols in Phenol *(Centralbl. 1864. S. 868)* erklärt sich nach FITTIG vielleicht dadurch, dass CHURCH ein mit Phenol verunreinigtes Benzol angewandt hatte. *(Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 133. S. 49. Jan. 1865.)*

Gewinnung des Thalliums, nach R. BUNSEN. Auf dem Zinkvitriolwerke zur Juliushütte bei Goslar versiedet man eine aus Rammelsberger Kiesen gewonnene Lauge, die nach der Untersuchung von NEUHOFF hauptsächlich aus schwefelsaurem Zinkoxyd (21,74 p. c.) und schwefelsaurem Manganoxyd (8,23 p. c.) besteht und neben mancherlei Bestandtheilen auch 0,05 p. c. Chlorthallium enthält. Sie giebt mit ihrem gleichen Volumen Salzsäure einen erheblichen Niederschlag Chlorthallium. Der Verf. empfiehlt folgende Darstellungsmethode:

Das in der Lauge enthaltene Kupfer, Cadmium und Thallium wird durch Einsenken von Zinkblechen in die kalte Lauge niedergeschlagen; das dadurch erhaltene Metallpulver wird mit Wasser, dem man von Zeit zu Zeit etwas Schwefelsäure zusetzt, digerirt. Das Thallium und das Cadmium lösen sich unter Wasserstoffentwickelung unter Zurücklassung des Kupfers auf. Die schwefelsaure Lösung giebt mit Iodkalium chemisch reines Iodthallium, das sich leicht durch Decantiren abwaschen lässt. Aus der übrigen Flüssigkeit kann man das Cadmium durch Zink abscheiden. Man kann Thallium auch als Chlorverbindung niederschlagen, aber doch nicht ohne Verlust und überdies wird dann das Cadmium thalliumhaltig.
(Ann. d. Ch. u. Pharm. Bd. 133. S. 108. Jan. 1865.)

Zur Genesis der Seide, von BOLLEY. MULDER nennt den in Wasser löslichen Theil der Seide (28—29 p. c.) Seidengallerte und hält den in Essigsäure löslichen (16,5 p. c.) für Albumin. Nach E. CRAMER fehlt das Albumin in der Seide. Der unlösliche Theil derselben, das Fibroin, beträgt nach CRAMER 66 p. c. Wird dasselbe nach genörigem Kochen mit Wasser und Essigsäure längere Zeit der Luftberührung ausgesetzt, so löst sich durch Kochen mit Wasser aufs Neue etwas davon auf. Die Seidengallerte hat nach CRAMER die Formel $C_{30}H_{23}N_5O_{16}$, das Fibroin nach STÄDELER $C_{30}H_{23}N_5O_{12}$. CRAMER weist darauf hin, dass zwischen beiden Körpern folgende Relation besteht:

$$C_{30}H_{23}N_5O_{12} + 2O + 2HO = C_{30}H_{25}N_5O_{16}.$$

Hiernach wäre der Seidenleim ein oxydirtes Fibroin, was durch die oben erwähnte Veränderung des Fibroins bei Luftberührung noch wahrscheinlicher wird.

Zur Herstellung von Angelschnüren zieht man den Seidenraupen vor der Verpuppung den Schlauch, welcher den Seidensaft enthält, aus. Eine Partie solcher Schläuche war dem Verf., in Alkohol und Essigsäure eingelegt, zugegangen. Er liess durch ROSA eine Untersuchung derselben vornehmen. Die Seidensubstanz ohne Schlauch wurde mit Essigsäure 12 Stunden lang anhaltend gekocht: es hatten sich 8,14 p. c. gelöst: die Seidensubstanz sammt den Schläuchen ebenso behandelt gab 7,64 p. c. Die Seidensubstanz ohne Schlauch wurde mit viel Wasser wenigstens 20 Stunden lang gekocht: es hatten sich 1,71 p. c. gelöst. Da nun nach früheren Beobachtungen von STÄDELER das Fibroin in Essigsäure keineswegs ganz unlöslich ist, und da sich in Wasser überdies so äusserst wenig davon löst, so schien es hiernach nicht unwahrscheinlich, dass der Schlauchinhalt aus Fibroin bestehe. Zur völligen Sicherheit wurde indes eine Elementaranalyse des nach 20stündigem Kochen mit Wasser gebliebenen Rückstandes ausgeführt. Die Resultate derselben sind, verglichen mit denen von MULDER, STÄDELER und KRAMER, folgende:

	MULDER im Mittel	STÄDELER	CRAMER		ROSA Aschenfreie Substanz
			a.	b.	
C =	47,83	48,60	48,39	48,06	47,08
H =	6,54	6,40	6,51	6,02	7,20
N =	17,36	18,89	18,40	18,21	17,70
O =	28,27	26,11	27,70	27,71	27,02

(Aschengehalt 0,71 p. c.) Hiernach darf man annehmen, dass die Seidenraupe in den Schläuchen nur Fibroin in weichem Zustande hat und dass dies beim Einspinnen aus den beiden Höhlen unter dem Munde des Thieres in zwei feinen Fäden ausquellend, durch Lufteinfluss in Seidengallerte übergeht. *(Polyt. Centralbl. 1865. S. 265.)*

Analyse des Iodquellensalzes von Hall in Ober-Oesterreich, von Anton Effenberger. Die dem Verf. zur Verfügung gestellte Salzmasse wurde nach Angabe der Badeverwaltung zu Hall durch vorsichtiges Abdampfen von vier Eimern Iodwasser, die der sogenannten Trinkquelle entnommen wurden, erhalten, und wog $6^1/_4$ Pfd. Wiener Gewicht. Das Abdampfen geschah theils in Porcellanabdampfschalen, theils in flachen gusseisernen emaillirten Pfannen. Das Salz ist sehr hygroskopisch, von etwas bräunlicher Farbe und riecht deutlich nach Iod.

Die Analyse ergab:

	100 Grm. Iodquellensalz enthalten:	Eine gleiche in Hallerwasser gelöste Menge Salz enthält nach Dr. Kauer:
Natrium	37,21	36,49
Kalium	0,73	0,15
Calcium	0,51	1,10
Magnium	0,43	0,57
Chlor	59,02	60,78
Brom	0,28	0,39
Iod	0,23	0,29
Unlösliche Bestandtheile	0,42	—
Eisen	—	0,02
Aluminium	—	0,06
Silicium	—	0,09

Wahrscheinliche Bestandtheile:

	des Iodquellensalzes:	in 100 Grm. der im Iodwasser gelösten Salzmenge nach Dr. Kauer's Analyse:
Chlorkalium	1,39	0,30
Chlornatrium	94,59	92,82
Chlorammonium	—	0,55
Chlorcalcium	1,43	3,06
Chlormagnesium	0,08	1,85
Brommagnesium	0,32	0,44
Iodmagnesium	0,26	0,32
Kohlensaure Magnesia	1,20	—
Im Wasser unlösliche Bestandtheile	0,42	—
Kohlensaures Eisenoxydul	—	0,03
Thonerde	—	0,11
Kieselsäure	—	0,19
Summe der gefundenen Bestandtheile	99,69	99,67

Aus dieser Zusammenstellung ersieht man, dass die relativen Mengen der wichtigsten Bestandtheile im Haller Iodquellensalze im Vergleiche zu denen des Iodwassers keinen wesentlichen Unterschied darbieten. *(Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. Bd. 51. S. 521. Mai 1865.)*

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 3. Neue Folge. 11. Jahrg. **17. Januar 1866.**

Inhalt. Untersuchung über die Dichtigkeit des Ozons, von J. L. Soret. — Beiträge zur Kenntniss des Kieselfluorbariums, von Fr. Stolba. — Ueber die Bildung von Kohlensäure aus Steinkohlen und anderen Materialien beim Liegen derselben an der Luft, von Dr. F. Varrentrapp. — Ueber Schwefelcyan-Ammonium und salpetersaures Silberoxyd-Ammon, von M. Meynier. — Ueber ein neues Anilinschwarz, von Alfred Paraf. — Bemerkungen über einige neue Verbindungen des Pyroxylins, von J. Spiller. — Umwandlung von Stickoxydul in Salpetersäure und Ammoniak, von J. Persoz. — Ueber die Formel des flüssigen Chlorcyans, von G. Salet. — Ueber den Einfluss des Wassers auf die chemische Wirksamkeit des Ozons, von Fr. Schönbein. — Darstellung von übermangansaurem Kali, von Dr. GrägER. — Die Scheidung der Magnesia von Kali und Natron, von Fr. Stolba. — Bestimmung des Bleies als Schwefelblei, von Aug. Souchay. — Ueber Vorlesungsversuche, von A. W. Hofmann. — Analyse einiger in Grossbritanien gefundenen Bronzen, von A. H. Church. — Ueber den Einfluss der Jahreszeiten auf die Eigenschaften der atmosphärischen Luft, von Aug. Houzeau. — Ueber ein Verfahren, Spuren von Chrom im Eisen und Stahl nachzuweisen, von A. Terreil. — Einwirkung von Seewasser auf gewisse Metalle und Legirungen, von Crace Calvert. — Ueber Nachweisung von Blutflecken, von Rousain.

Untersuchung über die Dichtigkeit des Ozons,

von J. L. Soret.

Unsere gegenwärtigen Kenntnisse über die Volumverhältnisse des Ozons lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen: 1. der gewöhnliche Sauerstoff nimmt an Volumen ab, wenn man ihn ozonisirt, d. h. wenn man einen Theil davon, etwa durch Elektrisirung, in Ozon verwandelt; 2. wenn man mit Ozon beladenen Sauerstoff mit Iodkalium oder anderen oxydirbaren Körpern behandelt, so verschwindet das Ozon ohne Volumenverminderung des Gases; 3. unter der Einwirkung der Wärme dehnt sich ozonisirter Sauerstoff um so viel aus, als das Volumen desjenigen Sauerstoffs beträgt, den er an Iodkalium übertragen kann.

Diese Thatsachen führen zu der Annahme, dass das Ozon ein allotropischer Zustand des Sauerstoffs ist, der sich durch Verschiedenheiten in der Gruppirung des Moleküls kennzeichnet. Eine der einfachsten Hypothesen in dieser Beziehung ist die von dem Verf. schon früher (*Centralbl. 1864. S. 692*) ausgesprochene, nach welcher, wenn das Sa

stoffmolekül gleich OO, das Ozonmolekül gleich OO,O ist. Wird das Ozon mit Iodkalium behandelt, so verliert es ein Atom O ohne Volumenveränderung; zersetzt man es aber durch Wärme, so dehnt es sich um die Hälfte seines Volumens aus. Seine theoretische Dichte wäre in diesem Falle $1^1/_2$ mal so gross als die des Sauerstoffs sein = 1,658.

Allein die bis jetzt bekannten Thatsachen lassen sich auch durch andere Hypothesen über die moleculare Gruppirung erklären. Eine Dichtigkeitsbestimmung des Ozons ist daher von Wichtigkeit. Directe Wägungen lassen sich indess hier nicht ausführen, weil man das Ozon nicht im reinen Zustande darstellen kann, andererseits kommt man auch durch die Absorption vermittelst oxydabler Körper (Iodkalium, arsenige Säure) nicht zum Ziele, weil diese das Ozon zerstören, ohne sein Volumen zu ändern. Man würde indess zu einem besseren Resultate mit Hülfe eines Körpers gelangen, welcher das Ozon wirklich absorbirt, ohne es zu zersetzen und ohne gleichzeitig den Sauerstoff zu absorbiren. Denn dann könnte man die Volumenverminderung, welche der ozonisirte Sauerstoff durch Behandlung mit einem solchen Körper erleidet, vergleichen mit der Sauerstoffmenge, welche ein anderer Theil des Gases an Iodkalium abtritt oder mit der Volumenvermehrung durch die Wärme.

Osann giebt an, dass eine kalische Lösung von Bleiglätte das Ozon mit Volumenverminderung zerstört. Der Verf. bestätigt dies, findet aber, dass die Resultate nicht übereinstimmend ausfallen. Er erklärt sich dies dadurch, dass eine solche Lösung einen Theil des Ozons wirklich ohne Zersetzung aufnimmt, die Kalilauge aber, welche als Lösungsmittel dient, einen anderen Theil zerstört; denn letztere wirkt in der That beinahe wie die Wärme, d. h. sie zersetzt das Ozon unter Volumenvermehrung.

Der Verf. hat indess zwei andere Körper gefunden, welche sich besser zu derartigen Bestimmungen eignen, nämlich Terpentinöl und Zimmtöl.

Wenn man ozonisirten Sauerstoff mit Terpentinöl behandelt, so verschwindet das Ozon. Es bilden sich dabei so dicke Dämpfe, dass dieselben in einem Ballon von $^1/_4$ Liter Inhalt das directe Sonnenlicht nicht durchlassen. Dieser Nebel setzt sich allmälig, der obere Theil des Ballons wird klar, und an der Grenze der Nebelschicht beobachtet man ein schönes Irisiren. Zimmtöl erzeugt ebenfalls Nebel, allein nur in sehr geringem Maasse. Wenn man das Gasvolumen vor und nach der Absorption misst, so beobachtet man bei beiden Oelen eine deutliche Volumenabnahme. Die Annahme liegt daher sehr nahe, dass das Ozon vollständig absorbirt worden ist. Bei der ersten Versuchsreihe hat der Verf. diese Volumenverminderung (gemessen in einem Ballon von 250 C.-C. Inhalt, der mit elektrolytischem Ozon gefüllt war) mit der Sauerstoffmenge verglichen, welche aus einem eben so grossen Ballon Ozon durch Iodkalium absorbirt worden war. Diese Methode besitzt einige Unannehmlichkeiten. Die Analyse durch Iodkalium giebt das Gewicht des absorbirten Sauerstoffs. Man muss daraus das Volumen berechnen, welches dieses Gewicht unter den Temperatur-

und Druckbedingungen im anderen Ballon eingenommen. Es fällt aber hierbei sofort eine Unsicherheit ins Auge, weil das Gas ein Gemenge von Wasser- und Terpentinöldampf enthält. Ueberdies gestattete der Apparat nicht, die Volumenveränderung ohne Druckveränderung zu messen, woraus eine neue Unsicherheit erwuchs. Mit Rücksicht auf diese Fehlerquellen zeigen die Versuchsresultate des Verf. annähernd, dass die Volumenverminderung durch Terpentinöl doppelt so gross ist, als das Volumen, welches der durch Iodkalium absorbirte Sauerstoff unter den Versuchsbedingungen einnehmen würde. Folgende Zusammenstellung lässt es erkennen. (Die dritte Columne enthält die Hälfte der beobachteten Volumenabnahme, die vierte das Volumen des durch Iodkalium absorbirten Sauerstoffs.)

Absorbirende Körper	Volumenverminderung	Durch Iodkalium absorbirtes Sauerstoffvolum: Ber.	Gef.	Differenz
Terpentinöl	9,4 C.-C.	4,7 C.-C.	3,87 C.-C.	— 0,83 C.-C.
Terpentinöl	8,0 „	4,0 „	3,42 „	— 0,58 „
Terpentinöl	7,6 „	3,8 „	2,89 „	— 0,91 „
Terpentinöl	6,8 „	3,4 „	3,06 „	— 0,34 „
Zimmtöl	7,4 „	3,7 „	3,10 „	— 0,60 „

Einen grossen Theil der Fehlerquellen dieses Verfahrens kann man vermeiden, wenn man folgendermaassen operirt. Man füllt 2 langhalsige graduirte Ballons von ungefähr 250 C.-C. Inhalt mit ozonisirtem Sauerstoffe, welcher von derselben Bereitung herrührt und misst darauf das Gasvolumen über Wasser in den beiden Ballons. Darauf lässt man in dem einen Terpentinöl auf das Gas wirken, während man in dem anderen das Ozon durch Wärme zerstört. Man misst von Neuem bei derselben Temperatur und demselben Drucke.

Die Vermehrung des im zweiten Ballon enthaltenen Gases bedarf keiner Correction, wohl aber die Volumenverminderung im ersten Ballon, wegen der Einwirkung des Terpentinöls (Dampfspannung, Capillarität etc.). Man verschafft sich am einfachsten eine Einsicht hiervon, indem man den zweiten Ballon ebenfalls mit Terpentinöl behandelt und die dadurch veranlasste Volumenveränderung beobachtet.

Folgendes sind die Resultate einer zweiten auf diese Weise ausgeführten Versuchsreihe:

Absorbirende Körper	Volumverminderung	Ausdehnung durch die Wärme: Ber.	Gef.	Differenz
Terpentinöl	6,8 C.-C.	3,40 C.-C.	3,77 C.-C.	+ 0,37 C.-C.
Terpentinöl	5,7 „	2,85 „	3,20 „	+ 0,35 „
Zimmtöl	5,8 „	2,90 „	3,14 „	+ 0,24 „
Terpentinöl	5,6 „	2,80 „	3,32 „	+ 0,32 „
Terpentinöl	6,7 „	3,35 „	3,30 „	— 0,05 „
Zimmtöl	6,9 „	3,45 „	3,45 „	0,00 „
Zimmtöl	5,7 „	2,85 „	2,72 „	— 0,13 „

Diese Resultate, besonders die drei letzten, denen der Verfasser besonderes Vertrauen schenkt, sprechen auffallend für die oben aufgestellte Hypothese: Die Dichtigkeit des Ozons ist $1^1/_2$ mal so gross als die des Sauerstoffs.

Der Verf. beabsichtigt, die Resultate dieser Versuche durch die Diffusion des Ozons vermittelst eines eigens dazu construirten Apparates zu controlliren. (*Compt. rend. T. 61. p. 941. Novbr. 1865.*)

Beiträge zur Kenntniss des Kieselfluorbariums,

von Fr. Stolba.

Zur Darstellung dieses Salzes aus Chlorbarium und Kieselflusssäure reinigt man letztere passend vorher von Kieselerde und Schwefelsäure, die namentlich in der käuflichen Säure häufig vorhanden sind, indem man ihr vorher etwas Barytsalzlösung zufügt, dann filtrirt und sich des Filtrats zur Darstellung des Kieselfluorbariums bedient.

Das Kieselfluorbarium krystallisirt in mikroskopischen sehr charakteristischen Krystallen. Seine Dichte bestimmte der Verf. zu 4,2794 oder 4,2741 bei 21°. Die Löslichkeit bei 21° wurde in vier Versuchen zu 1 : 3262, 1 : 3289, 1 : 3371, 1 : 3319; bei 17,5° zu 1 : 3731 bestimmt. Von kochendem Wasser erforderte 1 Thl. Salz in drei Versuchen je 1121, 1199, 1205 Thle. Ebenso wie in verdünnten Säuren ist das Kieselfluorbarium auch in Salzlösungen viel löslicher als in Wasser. So lösen 563 Thle. einer gesättigten kochenden Chlornatriumlösung und 349 Thle. einer kochenden 10procent. 1 Thl. des Salzes. In derselben 10proc. Lösung löste sich bei 20° 1 Thl. Kieselfluorbarium in 2185 Gewichtstheilen. Beim Erkalten der kochend gesättigten Lösungen scheidet sich Kieselfluornatrium aus.

306 Gewichtstheile einer bei 22° gesättigten Salmiaklösung und 361 Gewichtstheile einer 15proc. bei 22° lösen 1 Th. Kieselfluorbarium.

Kocht man das Kieselfluorbarium mit einer überschüssigen Menge einer Sulphatlösung, so wird zwar die Hauptmasse des Salzes rasch zersetzt, allein es ist schwierig, eine vollkommene Zersetzung zu erreichen. Beim Kochen mit kohlensaurem Natron oder Kali bleibt schliesslich kohlensaurer Baryt zurück. Mit Salmiak gemengt und erhitzt wird das Kieselfluorbarium leicht in Chlorbarium verwandelt, aber nicht ganz vollständig, da man auch bei wiederholtem Behandeln mit Salmiak im Rückstande immer noch etwas Fluorbarium findet.

Das Kieselfluorbarium lässt sich ebenso wie Kieselfluorkalium etc. (vergl. *Centralbl. 1864. S. 485*) mit Normalalkali bestimmen, nur muss man hier mit kochend heissen Lösungen arbeiten, weil sonst Undeutlichkeiten eintreten, indem die eintretende alkalische Reaction wiederholt der sauren weicht. Die acidimetrische Bestimmung des festen Salzes bot anfänglich viele Schwierigkeiten, da sich dasselbe in Folge seiner cohärenten Beschaffenheit auch bei längerem Sieden mit der

entsprechenden Wassermenge nur äusserst schwierig auflöst, und es nicht räthlich ist, vor vollkommener Auflösung zu titriren. Der Verf. verfährt daher jetzt so, dass er das zu bestimmende Kieselfluorbarium mit etwa seinem 400fachen Gewichte einer 5proc. Chlornatriumlösung kocht und der heissen Flüssigkeit die Normallauge bis zum Eintritte der alkalischen Reaction zufügt. Die besten Resultate erhält man bei kleineren Mengen bis zu 1 Grm., weil sonst zu viel Salzlösung angewandt werden muss, und weil ferner leicht ein ansehnlicher flockiger Niederschlag von Fluorbarium entsteht, der die Reaction undeutlich macht. Diese Methode lässt sich zur Analyse vieler Barytsalze anwenden, indem man den Baryt mittels reiner Kieselflusssäure bei Weingeistzusatz fällt und mit Weingeist aussüsst. (*Journ. f. prakt. Chem. Bd. 96. 1. Heft. S. 22.*)

Ueber die Bildung von Kohlensäure aus Steinkohlen und anderen Materialien beim Liegen derselben an der Luft,

von Dr. F. Varrentrapp.

Früher (*Centralbl. 1865. S. 953*) hat der Verf. einige Versuche über die Kohlensäurebildung aus Braunkohlen unter Einwirkung von Luft bei verschiedenen Temperaturen bekannt gemacht. Er hat später Steinkohlen in demselben Apparate auf gleiche Weise behandelt und die folgenden Resultate erhalten.

Die Versuche wurden mit frisch angekommenen, zur Gasbereitung vorzüglich geeigneten Stückkohlen aus den westphälischen Gruben „Zollverein" und „Holland" angestellt. Die aus der Mitte einiger sehr grossen Stücke herausgeschlagenen Kohlen wurden in gröbliches Pulver verwandelt, welches durch die Maschen eines Siebes von 1 Quadratmillimeter Oeffnung durchfiel; das feinere Pulver wurde durch ein Sieb von $^1/_4$ Quadratmillim. weiten Maschen abgesondert.

Bei sofortiger Bestimmung der Feuchtigkeit, indem das Kohlenpulver bei 110° getrocknet wurde, bis es nicht mehr an Gewicht abnahm, wurden 2,6 p. c. Feuchtigkeit in der Kohle von der Grube „Zollverein", die unten mit I. bezeichnet ist, 2,7 p. c. in der Kohle von der Grube „Holland" (II.) gefunden. Der Aschegehalt der Kohle I. war nur 0,9, der Kohle II. aber 1,5 p. c. Die Kohlen enthalten über 80 p. c. Kohlenstoff und circa 5 p. c. Wasserstoff.

Der Apparat bestand aus folgenden Theilen: Die über die Kohlen zu saugende Luft ging durch eine neue reine Gasuhr, sogenannte Probiruhr, welche $^1/_{600}$ Cubikfuss englich bequem abzulesen gestattet. Von hier aus musste dieselbe durch die Kalilauge, welche in zwei grossen Liebig'schen Kugelapparaten enthalten war, hindurchstreichen, um in eine 5 Liter haltende Flasche zu gelangen, welche man mit groben Stücken Bimstein gefüllt hatte, die mit Wasser, welches mit etwas

kaustischer Kalilauge versetzt war, feucht erhalten wurden. Beim Austritte aus diesem Gefässe passirte die Luft eine kleine mit Barytwasser gefüllte Flasche, welche es durch Trübung erkennen lassen musste, wenn die Kalilauge nicht mehr alle Kohlensäure aus der Luft absorbirt hätte. Es ist dieser Fall aber während der langen Versuchszeit nie eingetreten.

Das Kohlenpulver befand sich in einer dreihalsigen Flasche. Die mittlere Tubulatur trug ein Quecksilberthermometer, dessen Gefäss circa 3 Ctm. von dem Boden der Flasche abstand. Die Luft wurde durch eine Röhre bis auf den Boden der Flasche geführt, musste also durch die gesammten Kohlen streichen, um durch einen Röhrenkühlapparat in zwei hintereinander aufgestellte grosse Flaschen mit Barytwasser zu gelangen, wo die gebildete Kohlensäure vollständig absorbirt wurde, denn in einer dritten vorgeschlagenen Flasche mit Barytwasser zeigte sich niemals eine Trübung. Mittels eines Tropfenaspirators, nach Stammer's Angabe construirt, wurden täglich in der Regel $2^1/_2$ Cubikfuss durch den Apparat gesaugt.

Um bei beliebiger Temperatur operiren zu können, stand die die Kohlen enthaltende Flasche in einem grossen eisernen mit Paraffin gefüllten Gefässe, welches durch eine Gasflamme erhitzt wurde. Das in dem äusseren Bade und das in dem Kohlenpulver eingetauchte Thermometer waren verglichen und differirten bei den Temperaturen zwischen 50 und 170° nicht um mehr als $^1/_2{}^0$. Es wurde das Paraffinbad und zwar ein sehr grosses gewählt, weil es eine constante Temperatur zu erhalten sehr erleichtert, was mit dem Luftbade sehr schwer zu erzielen ist. So oft die Menge der erzeugten Kohlensäure bestimmt werden sollte, wurde das Barytwasser auf einem bedeckten Filter rasch filtrirt und mit kochendem Wasser der Niederschlag vollständig ausgewaschen. Es war stets noch kaustischer Baryt in der zuerst ablaufenden Flüssigkeit enthalten. Die geringe Menge des kohlensauren Baryts, der an den Gasleitungsröhren und in den Flaschen hängen blieb, wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, durch Schwefelsäure gefällt und als kohlensaurer Baryt in Rechnung gezogen.

Die Flasche enthielt bei dem Versuche mit den Kohlen der Grube „Zollverein" (I.) 530 Grm. frische Kohle, bei dem Versuche mit den Kohlen der Grube „Holland" (II.) 534 Grm. Als 30 Tage à 24 Stunden lang Luft bei 15 bis 18° durchgeleitet wurde, bildeten sich bei I. 1,8 Grm. kohlensaurer Baryt, bei II. 1,5 Grm. = I. 0,109 Grm., II. 0,091 Grm. Kohlenstoff. Darauf wurde die Temperatur des Bades auf 90—100° während 10 Tagen erhalten; es bildete sich I. 8,47, II. 8,68 Grm. kohlensaurer Baryt = I. 0,515, II. 0,0528 Grm. Kohlenstoff.

Als in weiteren 10 Tagen die Luft ohne Erwärmung der Kohlen durchgeleitet wurde, bildete sich bei I. nur 0,31 kohlensaurer Baryt = 0,019 Kohlenstoff.

Probe II. wurde mit ausgekochtem destillirten Wasser übergossen, der Ueberschuss des Wassers nach 24 Stunden abgegossen, das Bad auf 110° während 10 Tagen erhalten; in den Kohlen stieg die Tempe-

ratur nur auf 97° und es bildeten sich 8,7 Grm. kohlensaurer Baryt = 0,529 Kohlenstoff.

Bei I. wurde die Temperatur des Paraffinbades auf 130—140° gesteigert; das Thermometer zeigte nach 2 Stunden 98° und selbst nach 24 Stunden nicht über 100°. Es hatten sich 4,56 Grm. kohlensaurer Baryt gebildet, entsprechend 0,27 Grm. Kohlenstoff. Nach weiteren 24 Stunden war, da sie fast trocken geworden, das Thermometer in den Kohlen auf 120° gestiegen; es hatten sich 8,84 Grm. kohlensaurer Baryt gebildet, entsprechend 0,538 Grm. Kohlenstoff. Nach weiteren 2mal 24 Stunden war die Temperatur im Inneren 130°; 21,66 Grm. kohlensaurer Baryt = 1,318 Kohlenstoff wurden gefunden. Es condensirte sich immer noch etwas Wasser in dem Kühlapparate. Nach weiteren 2 Tagen war die äussere Temperatur fast 150°, in den Kohlen 140°; es hatten sich 24,4 Grm. kohlensaurer Baryt gebildet = 1,486 Grm. Kohlenstoff. Nach wieder 2 Tagen wurden 35,6 Grm. kohlensaurer Baryt gefunden; obwohl das Thermometer sehr häufig beobachtet wurde, so fand man die ganzen Tage hindurch im Paraffinbade stets 148—152, innerhalb der Kohlen aber 159—160°. Die folgenden beiden Tage wurde das Oelbad nur auf 130—134° erwärmt; in den Kohlen fiel das Thermometer nicht unter 140°; es bildeten sich 19,4 Grm. kohlensaurer Baryt, entsprechend 1,18 Kohlenstoff. Unter gleichbleibenden Umständen bildeten sich in den folgenden 48 Stunden 19,0 Grm. kohlensaurer Baryt = 1,15 Grm. Kohlenstoff. Die Temperatur wurde wieder auf 140° im Bade gesteigert und erhob sich sofort in den Kohlen auf 150°. Es bildeten sich in 48 Stunden 16,4 Grm. kohlensaurer Baryt = 1 Grm. Kohlenstoff. Der Versuch musste unterbrochen werden, weil durch Zufall die Flasche zerbrach.

Die Kohlen No. II. wurden, nachdem wie oben beschrieben, 50 Tage Luft durchgeleitet war, stärker erhitzt, indem das Paraffinbad auf 130° erhalten wurde; das Thermometer in den Kohlen stieg langsam auf 120° in 2 Tagen; es wurde frisches Barytwasser vorgeschlagen, nach weiteren 24 Stunden hatten sich 7,3 Grm. kohlensaurer Baryt abgesetzt = 0,44 Kohlenstoff; nach noch 48 Stunden wieder 16,4 kohlensaurer Baryt = 1,0 Kohlenstoff.

Nach Abkühlung wurden die Kohlen mit ausgekochtem destillirten Wasser übergossen, nach 24 Stunden dieses entfernt, das Bad auf 97 bis 100° erhitzt; das Thermometer in den Kohlen zeigte 90—95°. Zehn Tage lang wurde diese Temperatur erhalten. Der gebildete kohlensaure Baryt betrug 8,7 Grm. = 0,53 Kohlenstoff. Bei Heizung des Bades während 3 Tagen auf 130° trockneten die Kohlen, und das Thermometer in denselben stieg auf 120°. Es wurde frisches Barytwasser vorgeschlagen; in 24 Stunden betrug die Bildung des kohlensauren Baryts 5,2 Grm. = 0,316 Kohlenstoff.

Das Bad auf 160° erhitzt, brachte die Temperatur in den Kohlen auf 170° und steigerte die Kohlensäurebildung so, dass 27,0 Grm. kohlensaurer Baryt sich in 24 Stunden niederschlugen = 1,64 Kohlenstoff. Bei anhaltender Temperatur des Bades von 170° stand das Thermometer in den Kohlen auf 180° und die Barytfällung betrug in 48 Stun-

den 45,7 Grm. = 2,74 Grm. Kohlenstoff. Während 24 Stunden wurde die Temperatur des Bades auf 140° ermässigt; in den Kohlen sank sie nicht unter 155°.

Es wurde der Apparat abkühlen gelassen, die Kohlen wieder mit Wasser übergossen, nach einiger Zeit der Ueberschuss abgegossen und Luft während 10 Tagen bei 15° übergeleitet. Die Fällung von kohlensaurem Baryt betrug 1,3 Grm. = 0,079 Kohlenstoff. Nach 2 Tagen, wo das Bad auf 100—115° erhalten war, hatte sich die Temperatur in den Kohlen auf 100° gesteigert; in den nächsten 24 Stunden wurden 4,8 Grm. kohlensaurer Baryt gefällt = 0,29 Kohlenstoff. Darauf bildeten sich in 48 Stunden bei 130° des Bades 14,6 Grm. kohlensaurer Baryt = 0,91 Grm. Kohlenstoff. Das Bad wurde auf 148—150° erhitzt; die Temperatur der Kohlen stieg auf 160° und es bildeten sich in 24 Stunden 26,1 Grm. kohlensaurer Baryt, entsprechend 1,58 Kohlenstoff. Bei 170° des Bades zeigten die Kohlen 178° und eine Fällung von 22,3 Grm. kohlensaurem Baryt = 1,358 in 24 Stunden.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass sich bei allen Temperaturen über 0—180° aus der Steinkohle bei Einwirkung von Luft Kohlensäure bildet; es wurde dabei beobachtet, dass, sobald die Temperatur 140° erreicht, zugleich etwas Essigsäure entsteht. Kohlenwasserstoffbildung war nicht nachzuweisen, obwohl die von Kohlensäure befreite Luft zeitweise durch concentrirte Schwefelsäure oder eine Lösung von übermangansaurem Kali geleitet wurde. Es ist ferner ersichtlich, dass, je höher die Temperatur, desto reichlichere Kohlensäurebildung eintritt und dass dazu keine Glühhitze erforderlich, endlich, dass sich die Temperatur der Kohle steigert, sobald die Kohlensäurebildung rasch stattfindet. Da die angewandten Kohlen sehr geringe Spuren Schwefel enthalten, im Ganzen kaum 1 p. c. Asche, welche arm an Eisen ist, so kann der Schwefel nicht die Ursache der Temperaturerhöhung sein. Wenn der Oxydationsprocess 100 Tage in der Weise verliefe, wie in den voranstehenden Versuchen bei 150—160°, so würde mehr als $^1/_3$ des Kohlenstoffs in Kohlensäure verwandelt sein. Es ist nicht zu vergessen, dass in Kohlenhaufen die Temperatur sich nicht selten bedeutend steigert und dass dann jedenfalls grosser Verlust an Kohlenstoff erwartet werden muss. Sicher wird ein grosser Theil des Wasserstoffgehaltes der Kohlen gleichzeitig zerstört.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass, wenn die Anfuhr des Buchenscheitholzes behufs der Aufbewahrung in den Holzställen der Wohnungen wie gewöhnlich im Sommer stattfindet, während das Holz im Winter geschlagen bis dahin im Walde gelegen hat, man am besten thut, es sofort schneiden und spalten zu lassen, um zu verhüten, dass es sich, wie der vulgäre Ausdruck heisst, „brennt" oder stockt. In kleine Stücke zerspalten, zu raschem völligen Austrocknen geeignet, tritt diese Zersetzung nicht ein, welche sich darin äussert, dass Holz, welches sich gebrannt hat, gestockt ist, wenig Flamme giebt, schlecht heizt.

Im Anfang Juni aus dem Walde angefahrenes Holz hat Verf. mit der Säge zerschneiden lassen, die reinen Sägespäne 0,15 Pfd. =

75 Grm. in den oben beschriebenen Apparat gebracht und in 240 Stunden bei Durchleiten von 10 Cubikfuss Luft bei 16— 19° Temperatur 1,415 kohlensauren Baryt erhalten, entsprechend 0,086 Kohlenstoff; als darauf die Temperatur des Bades auf 50—60° gesteigert und 10 Tage lang so erhalten wurde, entstanden 1,76 kohlensaurer Baryt, entsprechend 0,107 Kohlenstoff. In dem Holze wird also auch durch Steigerung der Temperatur die Kohlensäurebildung befördert. Es ist jedoch hier eine wesentliche Erhöhung der Temperatur nicht zu beobachten. Nehmen wir an, die Sägespäne, welche noch sehr feucht waren, hätten 25 p. c. Feuchtigkeit enthalten, so würden dieselben trocken circa 56 Grm. gewogen und bei 50 p. c. Kohlenstoffgehalt 28 Grm. Kohlenstoff enthalten haben. Da nun in 10 Tagen bei gewöhnlicher Temperatur 0,086 Grm. Kohlenstoff zu Kohlensäure oxydirt wurden, so würde dies per Monat circa 0,28 Grm. oder 1 p. c. betragen haben; gleichzeitig ist die Oxydation von mindestens etwa 0,12 Wasserstoff zu erwarten, und es scheint sehr wahrscheinlich, dass hierin der Grund einer minderen Flammenentwickelung beim Brennen zu suchen ist, woraus sich die verminderte Heizkraft genügend erklären würde.

In demselben Apparate wurde eine Gartenerde, einem Felde entnommen, welches seit drei Jahren keinen Dünger erhalten hatte, der Lufteinwirkung ausgesetzt. Die Erde war, so gut es geschehen konnte, von noch unzersetzten Wurzelfasern u. s. w. auf mechanischem Wege befreit. Sie brauste deutlich beim Uebergiessen mit Säuren, hatte im feuchten Zustande eine sehr dunkle, braunschwarze Färbung, vollständig getrocknet sah dieselbe grau aus. Baryt- und Silberlösung, sowie Oxalsäure gaben in dem Wasser, welches damit geschüttelt war, schwache Trübungen. Die Erde wurde dreimal mit ausgekochtem und wieder erkaltetem destillirten Wasser gewaschen, an der Luft ablaufen und trocknen gelassen, bis sie noch circa 20 p. c. Wasser enthielt, dann zuerst bei 0° Luft während 10 Tagen hindurchgeleitet. Es zeigte sich kaum eine Spur von Trübung in dem Barytwasser, so dass höchstens einige Milligramme kohlensaurer Baryt gebildet worden waren. Es war hier wie bei dem Beginne aller Versuche die Vorsicht gebraucht, erst einige Stunden von Kohlensäure freie Luft durch den Apparat zu leiten, ehe das Barytwasser vorgelegt wurde. Hierauf wurde die Temperatur der Erde auf 12° gebracht und erhalten. Es entstand in 10 Tagen 0,9 Grm. kohlensaurer Baryt = 0,054 Kohlenstoff. Der Versuch hat insofern einiges Interesse, als er zeigt, dass bei 0° die oxydirende Wirkung der Luft fast auf Nichts herabsinkt. Bei 50° war die Kohlensäure-Entwickelung bedeutend stärker als bei 12°.

Endlich wurden circa 20 Grm. Leinöl, auf ausgeglühtem Bimstein vertheilt, in demselben Apparate behandelt. Kalt bildete sich etwas, aber wenig Kohlensäure; bei 80° war dies beträchtlich mehr, bei 150° noch viel stärker, aber es destillirte zugleich eine gelbliche stark saure Flüssigkeit; die Bildung von kohlensaurem Baryt betrug jedoch auch dann in 24 Stunden nur 0,85 Grm. (*Polyt. Journ. Bd. 178. S. 379. Decbr. 1865.*)

Ueber Schwefelcyan-Ammonium und salpetersaures Silberoxyd-Ammon in der Photographie,

von M. Meynier.

1. *Schwefelcyan-Ammonium.* Zum Fixiren der Photographien auf Collodion und Eiweiss werden drei Salze benutzt: Cyankalium, unterschwefligsaures Natron und Schwefelcyan-Ammonium. Diese drei Substanzen sind nicht ganz gleich brauchbar. Das Schwefelcyan-Salz ist in jeder Hinsicht den beiden anderen vorzuziehen und wird schliesslich auch allein in der Photographie Anwendung finden.

Zuerst wurde, schon durch Daguerre, das unterschwefligsaure Natron benutzt. Es würde Nichts zu wünschen übrig lassen, wenn es sich nicht bei Gegenwart selbst der schwächsten Säuren zersetzte; bei dieser Zersetzung scheidet es Schwefel aus, der im Bilde bleibt und es allmälig verändert. Alle alten Negativs sind mehr oder weniger angegriffen und nicht mehr zur Erhaltung guter Papierabdrücke brauchbar. Um diese Wirkungen zu verhüten, hat man sich des Cyankaliums bedient. Das, welches man gewöhnlich anwendet, ist unrein und enthält viel kohlensaures Kali, glücklicher Weise, denn im reinen Zustande ist es eins der heftigsten Gifte, die man kennt. Täglich berichten die Zeitungen über neue Vergiftungen durch Cyankalium, und Alle, die es anwenden, vergiften sich langsam, ohne es zu wissen. Da dieses Salz von keiner besonderen Wichtigkeit für die Photographie ist, so sollte das Gesetz den Verkauf im Kleinen untersagen, wie es dies bei hundert anderen viel weniger gefährlichen Stoffen gethan; wären die Photographen von dieser Wahrheit vollkommen durchdrungen, so würde Keiner es mehr anwenden; zudem lässt es sich nur bei Collodionbildern anwenden, da es sowohl Eiweiss- wie Papierbilder zerstört.

Es bleibt nur das Schwefelcyan-Ammonium. Dieses Salz fixirt ebenso rasch wie Cyankalium, besitzt aber nicht dessen unangenehme Eigenschaft, die Schatten und Halbtöne zu schwächen. Es lässt sich für alle Arten von Bildern anwenden, ohne dass es wie das unterschwefligsaure Natron den Bildern nachtheiligen Schwefel ausscheidet.

Die Bilder auf Collodion und auf Albumin werden in eine gesättigte Lösung des Salzes eingetaucht; diese bereitet man durch Auflösen von 450 Gramm Schwefelcyan-Ammonium in 500 Gramm Wasser; die Lösung wird filtrirt und in eine Schale gegossen, wo sie bis zur Erschöpfung gebraucht werden kann. Die Platten müssen zweimal hineingetaucht werden; das erste Mal um sie zu fixiren, und nachdem man sie leicht abgespült, zum zweiten Male, um das an ihrer Oberfläche niedergeschlagene Schwefelcyan-Silber aufzulösen; dann wäscht man gut ab. Das Bild bleibt in den Schatten ganz klar.

Dieselben Vortheile ergeben sich, wenn man die positiven Papierbilder mit Schwefelcyan-Ammonium fixirt.

Wer vor einigen Jahren Photographien gekauft hat, weiss, welchen Veränderungen diese Bilder unterliegen; die einen sind mehr, die anderen weniger gelb geworden. Diese Veränderungen und Zerstörungen rühren vom Gebrauche des unterschwefligsauren Natrons her,

welches stets einen Keim des Verderbens im Bilde zurücklässt, so dass die Leute, welche die Photographien liebten, auf ihre Anschaffung verzichten, weil sie deren Haltbarkeit für ephemer halten.

Zahlreiche Versuche beweisen, dass Schwefelcyan-Ammonium die Haloïdsilber-Salze besser auflöst, als das unterschwefligsaure Natron. Sodann scheidet das Schwefelcyan-Ammonium niemals Schwefel aus, während das unterschwefligsaure Natron erfahrungsgemäss immer Schwefel im Bilde zurücklässt. Das erstere Salz giebt ferner schönere Schwärzen und lässt den Halbtönen alle ihre Feinheit und Durchsichtigkeit.

Die Anwendungsweise des Schwefelcyan-Ammoniums ist von der des unterschwefligsauren Natrons nicht sehr verschieden.

Man löst 350 Gramm Schwefelcyan-Ammonium in einem Liter Wasser und setzt 2 bis 3 Gramm Ammoniak hinzu. Von dieser Lösung giesst man in zwei Schalen No. 1 und 2; man taucht die Bilder eins nach dem anderen in die erste Schale und lässt sie etwa zehn Minuten darin; sodann wäscht man sie in möglichst wenig Wasser, lässt sie abtropfen und legt sie dann fünf Minuten in die Schale No. 2. Hierauf wäscht man sie methodisch aus, indem man ihnen jede halbe Stunde frisches Wasser giebt und sie bei jedesmaligem Wechseln gut abtropfen lässt. Dies ist acht bis zehn Mal zu wiederholen. Besser noch ist es, die Bilder jedesmal zwischen Fliesspapier abzutrocknen, was allerdings mehr Auslage und Mühe erfordert. Die mit Schwefelcyan-Ammonium fixirten Bilder bleiben ebenso schön, wie vor der Fixage und nehmen überdies einen schöneren Ton an, als bei Anwendung von unterschwefligsaurem Natron. Der Hauptvorzug des Schwefelcyan-Ammoniums ist natürlich die Haltbarkeit der damit fixirten Bilder.

Das Schwefelcyan-Ammonium ist allerdings etwas theurer, als das unterschwefligsaure Natron. Dies ist aber nicht in Betracht zu ziehen, indem man es ohne Schaden öfter anwenden kann, und weil, um eine gewisse Anzahl Bilder zu fixiren, mehr unterschwefligsaures Natron erforderlich ist, als Schwefelcyan-Ammonium. Hoffentlich sehen die Herren Photographen bald ein, dass es in ihrem Interesse liegt, ja, dass es eine Lebensfrage für sie ist, sich des Schwefelcyan-Ammoniums zu bedienen.

Das Schwefelcyan-Ammonium besitzt noch die werthvolle Eigenschaft, die Silberflecke von den Händen bequem und gefahrlos zu entfernen. Man braucht nur den Flecken genügende Zeit in Berührung mit concentrirter Auflösung dieses Salzes zu bringen. Je älter der Fleck, um so langsamer entfernt er sich. Dabei behalten die Hände ihre natürliche Farbe, während sie nach der Anwendung von Iod so weiss gefleckt sind, als wenn man eine Hautkrankheit hätte.

2. *Salpetersaures Silberoxyd-Ammon.* Dies Salz ist krystallisirt und von weisser Farbe; es ist viel lichtempfindlicher als das salpetersaure Silberoxyd. Man verwendet es ganz in denselben Verhältnissen, wie das letztere.

Die Lösung des Salzes für negative Collodionbilder ist mit zwei bis drei Tropfen Essigsäure auf 100 C.-C. Lösung zu versetzen. Das

Papiersilberbad hingegen wird durch Zusatz von 2 bis 3 C.-C. Ammoniak zu jedem Liter Lösung alkalisirt. Wenn die Krystalle des Doppelsalzes nicht trocken und ganz neutral waren, so muss eine entsprechend grössere Menge Ammoniak zugesetzt werden.

Das damit präparirte Papier hält sich sehr gut, ist empfindlicher und giebt feinere Abdrücke. Auf die Qualität des Papieres kommt so viel nicht an, da mittelmässige Sorten mit diesem Bade sehr schöne Resultate geben. Die Ammoniakräucherung wird durch Anwendung dieses Salzes vollkommen überflüssig gemacht. (*Photogr. Arch. 1865. S. 445. December.*)

Ueber ein neues Anilinschwarz,

von Alfred Paraf.

In einer wässrigen Lösung von Kieselflusssäure, welche 8° B. zeigt, löst man salzsaures Anilin auf; die so erhaltene Lösung, gehörig verdickt und auf den mit chlorsaurem Kali vorbereiteten Baumwollenzeug gedruckt, giebt das Schwarz durch die beim Fixiren erfolgende Oxydation. Die Vorbereitung des Gewebes mit chlorsaurem Kali ist nur dann erforderlich, wenn man das Unterlagtuch beim Walzendrucke ersparen will; hat man hingegen besondere Unterlag-Drucktücher für diesen Zweck, so wird das chlorsaure Kali der Farbe selbst zugesetzt und das Gewebe bedarf dann keinerlei Vorbereitung.

Beim Fixiren mittels einer Temperatur von 32 bis 35° ist der Vorgang nun folgender: die Kieselflusssäure bildet mit dem Kali des chlorsauren Kalis kieselflusssaures Kali; die Chlorsäure wird in Freiheit gesetzt und ein Theil derselben, welcher auf die Salzsäure des salzsauren Anilins wirkt, erzeugt ein Gemisch von freiem Chlor und den Zwischenverbindungen von Chlor und Sauerstoff, welches, gemeinschaftlich mit dem anderen Theile der Chlorsäure auf das Anilin des salzsauren Anilins wirkend, das Schwarz bildet.

Man kann sich leicht von der Richtigkeit dieser Angaben überzeugen, indem man in folgender Weise verfährt: Man bereitet vorerst kieselflusssaures Anilin, indem man in der Wärme Anilin in einer wässrigen Lösung von Kieselflusssäure auflöst. Durch Erkalten erhält man eine Masse, welche aus glänzenden Schuppen von kieselflusssaurem Anilin besteht, das in Wasser sehr löslich ist. Setzt man einer wässrigen Lösung dieses kieselflusssauren Anilins eine Lösung von chlorsaurem Kali zu, so wird man kieselflusssaures Kali und chlorsaures Anilin erhalten. Diese Lösung von chlorsaurem Anilin kann man zum Sieden bringen, ohne dass sich darin eine Spur von Schwarz zeigt. Man braucht aber nur einen oder zwei Tropfen Salzsäure zuzusetzen, damit sofort ein schwarzer Niederschlag gebildet wird.

Dieses Schwarz gewährt den Vortheil, dass es neben allen Farben der Krapp-, Garancin- oder Alizarin-Artikel aufgedruckt werden kann, ohne Contouren zu erzeugen; man verfährt genau so wie mit einem ampecheholzschwarz, indem man auf dieselbe Weise fixirt, kuhkothet,

färbt, seift etc. Im Krapp zieht dieses Schwarz gar nicht an, denn es enthält keine Spur von einem Metalloxyde, und ist folglich viel wohlfeiler, als das bisher dargestellte. Es hat überdies den grossen Vorzug, an der Luft nicht grünlich zu werden. (*Bull. de la Soc. industr. de Mulhouse. T. 35. p. 345*, durch *Polytechn. Journ. Bd. 178. S. 389. December 1865.*)

Bemerkungen über einige neue Verbindungen des Pyroxylins,

von J. Spiller.

Blondeau hat einige neue Verbindungen des Pyroxylins mit Ammoniak beschrieben (*Centralbl. 1865. S. 44*), mit deren Untersuchung auch der Verf. zu derselben Zeit beschäftigt war. Diese Verbindungen entstehen, wenn Schiessbaumwolle oder ihre lösliche Modification Collodionwolle Ammoniakdämpfen ausgesetzt wird; schwache Erwärmung begünstigt die Reaction. Am besten nimmt man die Operation in kleinem Maassstabe vor, indem man 40 bis 50 Gran Schiessbaumwolle in einer langhalsigen Flasche mit wässrigem Ammoniak (880 spec. Gew.) behandelt, wovon man nach und nach Portionen von je 8—10 Tropfen zusetzt. Die Flasche wird dann mit einem sehr losen Korke versehen und eine bis zwei Stunden in ein Wasserbad von 30 bis 40° R. gesetzt. Die Farbe der Baumwolle geht bald von Weiss in Gelb, dann in Braun über; ihr physikalischer Zustand ändert sich, indem sie eine weiche zerreibliche Masse, aber noch von faserigem Ansehen wird. Durch diese Behandlung wird die Explosionskraft der Baumwolle nicht vermindert. Die Bereitung dieses Präparats ist in grossen Partien gefährlich, denn so oft Verf. ein grösseres Quantum präpariren wollte, oder die Temperatur mehr erhöhte, explodirte die Substanz.

Blondeau bemerkt, dass es ihm gelungen sei, die Ammoniakverbindung durch Behandlung mit Salzsäure in eine Art von Salz zu verwandeln, dass ferner dasselbe Product erhalten werde durch halbstündiges Kochen der Schiessbaumwolle in starker Salmiaklösung, Auswaschen und Trocknenlassen. Als Formel für diese Verbindung giebt er an:

$$C_{24}H_{20}O_{30}(NO_4)_5, (NH_2)_5, (HCl)_5.$$

Diese Substanz soll sich bei geringerer Temperatur als 80° R. nicht zersetzen und ebenso explosiv sein wie Schiessbaumwolle, aber ausser den Verbrennungsproducten der letzteren noch Cyan- und Chlorammoniumdämpfe liefern.

Ein solches Präparat müsste sich sehr gut für das Chlorsilbercollodionverfahren in der Photographie eignen, indem man es nur in Alkoholäther zu lösen und mit Silbernitrat zu versetzen brauchte. Verf. befolgte nun die Vorschriften Blondeau's buchstäblich, aber obwohl er verschiedene Sorten von Schiessbaumwolle in Anwendung brachte, gelang es ihm nie, ein solches Präparat zu erhalten. Die Präparation

durch successive Behandlung mit Ammoniak und Salzsäure ist natürlich zu umständlich.

Da sich hiernach in den Eigenschaften der mit Salmiaklösung gekochten Schiessbaumwolle kein Unterschied wahrnehmen liess und auch in dem Präparate auf analytischem Wege weder Chlor noch Amidogen aufgefunden werden konnte, so verglich der Verf. zunächst das Gewicht der Substanzen vor und nach der Behandlung. Er nahm hierzu sowohl höchst explosive Trinitrocellulose, wie die gewöhnliche Collodionwolle, konnte aber weder Gewichts-Zunahme noch Abnahme entdecken. Die Baumwolle wurde natürlich nach der Behandlung mit destillirtem Wasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser mit Silbernitrat keinen Niederschlag mehr gab, und dann an der Luft getrocknet. Nach Blondeau's Formeln müsste die Chlorverbindung mindestens um ein Drittel schwerer sein, als die nicht veränderte Schiessbaumwolle.

Die durch Einwirkung von Ammoniak auf verschiedene Arten von Schiessbaumwolle erhaltenen gelben Verbindungen lösen sich sehr leicht in Holzgeist und in Alkoholäther, Alkohol allein löst sie nicht. Diese Lösungen versprechen keine photographische Anwendbarkeit, erstens wegen ihrer störenden Färbungen und zweitens, weil sie beim Verdunsten eine pulverige undurchsichtige Schicht hinterlassen. (*Photographic News* durch *Photogr. Archiv 1865. S. 440. Decbr.*)

Kleine Mittheilungen.

Umwandlung von Stickoxydul in Salpetersäure und Ammoniak, von J. Persoz. Man nimmt eine Retorte von 125 C.-C. Inhalt und giebt 50 Grm. geschmolzenes salpetersaures Ammoniak hinein. Eine kleine tubulirte Vorlage dient zur Condensation des grössten Theils des Wasserstoffgases, welches sich bei der Zersetzung des Wassers entwickelt und ist mit einer Verbrennungsröhre verbunden. Diese ist 15—20 Ctm. lang, in der Mitte schwach gebogen und nimmt dort ein Gemenge aus Kalihydrat und Aetzkali auf. Man erhitzt die Stelle fast zum Rothglühen und leitet dann das Gas von der Zersetzung des salpetersauren Ammoniaks darüber. Man bemerkt dann nach einiger Zeit einen starken Geruch nach Ammoniak, dessen Gegenwart sich auch durch Reagenzpapier nachweisen lässt. Nach einiger Zeit unterbricht man den Versuch, löst das geglühte Gemenge in Wasser, sättigt mit Chromsäure, dampft zur Trockne und glüht endlich mit dem doppelten Gewichte von zweifach-chromsaurem Kali in einem Destillationsapparate. Es entwickeln sich salpetrige Dämpfe, welche die Anwesenheit von Salpetersäure anzeigen. *(Compt. rend. T. 60. pag. 443. Févr. 1865.)*

Ueber die Formel des flüssigen Chlorcyans, von G. Salet. Das von Wurtz entdeckte Chlorcyan siedet bei + 15,5° und wird bei — 5—6° fest. Die Formel desselben ist Cy_2Cl_2; später hat Wurtz die Formel in CyCl umgeändert. Auf Veranlassung desselben hat der Verf. neuerlich mehrere Dampfdichtebestimmungen dieser Substanz vorgenommen (bei 55, 65, 75, 85 und 95°). Die Substanz zeigt durchaus keine Unregelmässigkeit und die gefundene Dampfdichte 2,13 entspricht fast genau der nach Formel CyCl berechneten (2,1295). Das von Serullas entdeckte gasförmige Chlorcyan CyCl würde demnach mit dem flüssigen isomer sein. *(Compt. rend. T. 60. p. 535.)*

Ueber den Einfluss des Wassers auf die chemische Wirksamkeit des Ozons, von Fr. Schönbein. Es ist bekannt, dass die Anwesenheit von Was-

ser eine unerlässliche Bedingung für die chemische Wirksamkeit sowohl des freien als gebundenen Ozons ist, und es giebt wahrscheinlich nur wenige Materien, welche sich durch Ozon ohne Beihülfe von Wasser oxydiren lassen. Wäre das Ozon in Wasser merklich löslich, so könnte man zur Erklärung dieser Thatsache annehmen, dass dasselbe durch seine Auflösung in eine innigere Beziehung mit der oxydirbaren Materie gebracht werde, und auf diese Weise eine schnellere Oxydation einleite. Diese Annahme kann man indess nach des Verf.'s Versuchen nicht machen, und man muss daher mit der Erklärung noch zuwarten, bis weitere Thatsachen eine solche von selbst an die Hand geben. Soviel scheint indess dem Verf. festzustehen, dass bei den erwähnten Oxydationen das Wasser gegenüber dem Ozon und den oxydirbaren Materien nur eine vermittelnde Rolle spiele und mit seinem eigenen Sauerstoffe daran nicht betheiligt sei. Eine ganz parallele Thatsache ist übrigens die, dass auch Chlor, Brom und Iod nur unter Beisein von Wasser ihre Wirkung auf eine Anzahl von Substanzen hervorzubringen vermögen. *(Neues Repert. f. Pharm. Bd. 14. No. 7. S. 289.)*

Darstellung von übermangansaurem Kali, von Dr. Gräger. Der Verf. bedient sich hierzu statt des Pyrolusits, der wegen seiner Unreinheit auch ein unreines oder nicht constantes Product liefert, des sogenannten rothen Manganoxyds (Mn_3O_4), wie man es durch Glühen von kohlensaurem Manganoxydul erhält. Diese Verbindung gewinnt man gleichsam als Nebenproduct bei der Chlorbereitung; man neutralisirt die in der Regel sehr saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron, von welchem man so viel zusetzt, dass die Flüssigkeit farblos geworden, d. h. bis auch alles Eisen gefällt ist, filtrirt und schlägt im Filtrate durch kohlensaures Natron das Mangan nieder. Hat man vorher die Flüssigkeit gehörig verdünnt und wieder stark angesäuert, so fällt fast reines kohlensaures Manganoxydul fast ohne Kalk und Magnesia nieder.

Die von der Gleichung $2(Mn_2O_3) + KaOClO_5 + 4KaO = 4(KaOMnO_3) + KaCl$ abgeleiteten Verhältnisse sind 130 Theile Mn_2O_3, 100 Thle. $KaOClO_5$ und 184 Thle. KaOHO. *(Journ. für prakt. Chem. Bd. 96. 2. u. 3. Heft. S. 169)*

Die Scheidung der Magnesia von Kali und Natron nimmt Fr. Stolba mittels Kieselflusssäure vor, indem er fast ganz so verfährt, wie Knop mit kieselflusssaurem Anilin bei Alkalibestimmungen bereits gezeigt hat *(Ctrlbl. 1861. S. 897 u. 1862. S. 401)*. Zu beachten ist dabei, dass, wenn man schwefelsaure Magnesia in Lösung hat, diese sich bei einem gewissen Alkoholgehalte der Flüssigkeit auszuscheiden beginnt, und man deshalb den Weingeist nur in kleinen Antheilen und unter stetem Umrühren nur so lange zusetzen darf, als noch keine derartige Erscheinung eintritt. Bei dem Chlormagnesium und der salpetersauren Magnesia ist man in Folge von deren Löslichkeit in starkem Weingeiste an solche Vorsichtsmaassregeln nicht gebunden. *(Journ. f. prakt. Chem. Bd. 96. 2. u. 3. Heft. S. 172.)*

Bestimmung des Bleies als Schwefelblei, von Aug. Souchay. Die Bestimmung des Bleies als in Wasserstoffgas geglühtes Schwefelblei liefert brauchbare Resultate, die aber immerhin etwas zu niedrig ausfallen, wenn man nicht länger als 5—10 Minuten erhitzt und nur so stark, dass blos das untere Viertel des Tiegels rothglühend wird. Längeres oder stärkeres Glühen führt zu einer constanten Gewichtsabnahme, weil das Einfach-Schwefelblei mehr und mehr in Halb-Schwefelblei oder schliesslich in metallisches Blei übergeht. *(Zeitschr. f. analyt. Chem. 4. Jahrg. 1. Heft. S. 63.)*

Ueber Vorlesungsversuche, von A. W. Hofmann. Die Wichtigkeit, welche man in der neueren Chemie den volumetrischen Betrachtungen einräumt, lässt es nothwendig erscheinen, auch bei Vorlesungsversuchen grössere Rücksicht darauf zu nehmen. Der Verf. beschreibt daher in dem unten citirten Artikel, auf den wir bezüglich der Einzelheiten verweisen, die Apparate, deren er sich bedient, um auf leichte und zugleich genaue Weise die volumetrischen Verhältnisse von Salzsäure, Wasser, Ammoniak und Sumpfgas aufzeigen zu können. *(Journ. of the chem. Soc. 2. Ser. Vol. 3. p. 156. June 1865.)*

Analyse einiger in Grossbritannien gefundenen Bronzen, von A. H. CHURCH. Zwei in England aufgefundene, offenbar aus der römischen Zeit stammende Bronze-Nadeln gaben folgende analytische Resultate:

Kupfer	84,27	84,90
Zink mit etwas Eisen	14,70	13,00
Zinn	2,36	1,03
Blei und Unreinigkeiten	—	1,07
	101,33	100,00

Die erstere beider Proben besass eine glänzende Goldfarbe, die zweite war weniger glänzend.

Zwei andere aus der celtischen Periode herrührende Proben von Armbändern zeigten folgende Zusammensetzung:

Kupfer	86,49	88,19
Zinn	6,76	3,64
Zink	1,44	9,13
Blei	4,41	—
Verlust und Sauerstoff	0,90	—
	100,00	100,96

(Journ. of the chem. Soc. 2. Ser. Vol. 3. p. 215. Aug. 1865.)

Ueber den Einfluss der Jahreszeiten auf die Eigenschaften der atmosphärischen Luft, von AUG. HOUZEAU. Zu seinen Versuchen bediente sich der Verf. wiederum eines weinrothen halb iodirten Lackmuspapieres *(vergl. Centralbl. 1864. S. 699)*. Die chemische Activität der Luft erreicht ihr Maximum im Frühling, um durch den Sommer und Herbst allmälig zu verschwinden Ende Winters wird sie wieder bemerkbar. *(Bullet. de la Société Ch. Juillet 1865 S. 83.)*

Ueber ein Verfahren, Spuren von Chrom im Eisen und Stahl nachzuweisen, von A. TERREIL. Man bringt das Metall auf gewöhnliche Weise in Lösung, und schlägt mit einer concentrirten Kalilösung nieder; dann lässt man vorsichtig in die auf 80—90° erhitzte Flüssigkeit eine sehr verdünnte Lösung von übermangansaurem Kali tropfen, bis die von der Bildung des mangansauren Kalis herrührende grüne Färbung eintritt. Man filtrirt, übersättigt mit Essigsäure und versetzt mit essigsaurem Blei, worauf der charakteristische Niederschlag erfolgt. *(Bull. de la Soc. Ch. Janv. 1865. S. 31.)*

Einwirkung von Seewasser auf gewisse Metalle und Legirungen von CRACE CALVERT. Von den untersuchten Metallen hatte Eisen am meisten durch das Seewasser an Gewicht verloren, galvanisirtes Eisen am wenigsten. Blei wird chemisch durch das Seewasser fast gar nicht angegriffen, dagegen ist der Verlust, den dasselbe bei bewegter See vermöge seiner Weichheit mechanisch erleidet, ein ziemlich bedeutender. *(Chem. News No. 280. p. 171. April 1865.)*

Ueber Nachweisung von Blutflecken, von ROUSSIN. Die grösste Schwierigkeit, die Blutkügelchen in eingetrocknetem Blute zu erkennen, besteht darin, letzteres in einer Weise zu verdünnen, dass dadurch die Blutkügelchen nicht leiden. Eine derartige Flüssigkeit, die ungefähr die Dichtigkeit des Blutserums hat und die Blutkügelchen nicht zerstört, stellt man sich nach dem Verf. durch Verdünnen von 3 Theilen Glycerin und 1 Th. concentrirter Schwefelsäure mit soviel Wasser dar, um die erforderliche Dichtigkeit 1,028 zu erreichen. *(Wittstein's Vierteljahrschrift. Bd. 15. 1. Heft. S. 55. 1866.)*

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 4. Neue Folge. 11. Jahrg. 24. Januar 1866.

Inhalt. Die Mergelkalke zu Häring in Tyrol und ihre Anwendbarkeit zu hydraulischem Kalkmörtel, von A. v. Kripp. — Neue Methode zur Darstellung der Benzoësäure, von Paul und Ernst Deprouilly. — Ueber die Analyse von Doppelcyaniden, von A. Froehde. — Darstellung von Zirkonium, von Phipson. — Bildung von salpetriger Säure aus Ammoniak, von Wöhler.

Die Mergelkalke zu Häring in Tyrol und ihre Anwendbarkeit zu hydraulischem Kalkmörtel,

von A. v. Kripp.

Der nördliche Abhang der Westalpen zeigt sich in einer weithin laufenden Kette von einem Saume einer tertiären Mergelablagerung begrenzt, die an vielen Stellen das Hangende nicht unbedeutender Kohlenflötze bildet. In dieser Reihe erscheint die eocäne Tertiär-Terrasse von Häring, berühmt durch eine in ihr eingeschlossene, an Formen wunderbar reiche urweltliche Flora. Das unmittelbar Hangende des dortigen Kohlenlagers ist ein bituminöser Kalk mit zahlreichen Pflanzenresten. Darauf liegt ein mächtiges Mergellager von massiger Structur, die in verschiedenen Tiefen, in der Färbung und in der Beschaffenheit ihrer kleinsten Theile nicht zu verkennende Unterschiede zeigt. Zunächst dem bituminösen Kalke ist nämlich diese Schicht von Bitumen leicht braun gefärbt, mit ziemlich vielen Schalthier-Resten gemengt, von unebenem Bruche und mehr grobkörniger Structur. (No. 1.) Sie geht allmälig in ein feinkörnigeres Gestein von grünlichgrauer Farbe über, worin einzelne weisse Glimmerblättchen zum Vorscheine kommen. (No. 2.) Diese Schicht ist es, welche das Material zum hydraulischen Kalke liefert. Gegen Tag zu ist das Gestein am feinkörnigsten, von hellgrauer Farbe und grossmuscheligem Bruche, mit vielen Glimmerblättchen untermengt. (No. 3.) Im Ganzen genommen ist dieses Mergellager nur ein allmäliger Uebergang in die bezeichneten Abänderungen No, 1, 2, 3, und kann im Allgemeinen ein ziemlich feinkörniger, sandsteinartiger Mergelschiefer genannt werden.

	Bitumi-nöser Kalk	Mergelschiefer		
		No. 1.	No. 2. (hydraul. Kalk)	No. 3.
A.				
In Salzsäure unlöslicher Rückstand (Thon)	0,33	17,58	22,51	28,66
Kohlensaurer Kalk	93,09	74,53	66,20	57,85
Kohlensaure Talkerde	3,32	3,63	4,44	5,44
Thonerde	—	1,38	2,31	3,88
Eisenoxyd	—	0,54	1,68	2,19
Kali	nicht bestimmt	nicht bestimmt	0,16	nicht bestimmt
Natron			0,05	
Phosphorsäure	—	—	0,07	ditto
Schwefelsäure	—	—	0,05	
Wasser	1,06	2,13	1,87	2,04
Organische Substanz und Verlust			0,66	
Phosphorsaurer Kalk	0,50	—	—	—
Kohlensaures Eisenoxydul	0,36	—	—	—
Bitumen	1,34	—	—	—
B. Der Rückstand (Thon) enthält:	100,00	99,79	100,00	100,06
Quarzsand	—	6,05	9,55	10,61
Gebundene Kieselerde	—	6,76	8,60	11,51
Thonerde	—	2,33	2,42	3,32
Eisenoxyd	—	1,22	0,54	1,13
Kalkerde	—	0,42	0,38	0,59
Talkerde	—	0,21	0,17	0,32
Kali	—	0,59	0,78	1,18
Natron	—		0,22	
C. Die Bestandtheile des in Salzsäure löslichen und des unl. Theiles summirt:	—	17,58	22,16	28,66
Kieselerde	—	12,81	18,15	22,11
Kohlensaure Kalkerde	—	74,53	66,20	57,85
„ Talkerde	—	3,63	4,44	5,44
Thonerde	—	3,71	4,73	7,20
Eisenoxyd	—	1,76	2,22	3,32
Kalkerde	—	0,42	0,39	0,60
Talkerde	—	0,21	0,17	0,32
Kali	—	0,59	0,95	1,18
Natron	—		0,27	
Wasser und organ. Substanzen	—	2,13	1,87	2,04
	—	99,79	99,39	100,06

Die chemische Zusammensetzung dieser Gesteins-Varietäten ist aus der vorstehenden Tabelle ersichtlich.

Aus der Tabelle A. ersehen wir, dass das ganze über dem bituminösen Kalke liegende Mergellager (No. 1, 2, 3) eine grosse Regelmässigkeit in der Vertheilung ihrer Bestandtheile und ziemlich proportionelle Verhältnisse zeigt. Der Gehalt an Thon, kohlensaurer Kalkerde, Thonerde und Eisenoxyd nimmt von der Tiefe gegen Tag in dem Maasse zu, als der Gehalt an kohlensaurer Kalkerde abnimmt. Diese Thatsache beweist, dass die Bildung dieses Sediment-Gesteins in einem Zustande grosser Ruhe stattgefunden habe, welche den in den tertiären Gewässern zugeführten Stoffen ein ungestörtes Absetzen gestattet haben mag. Dass der Thongehalt gegen die Tiefe zu abnimmt, dürfte einerseits in der zunehmenden Verwitterbarkeit der benachbarten Uebergangs-Gebirge, andererseits aber in der physikalischen Eigenschaft des feinen, schlammartigen und glimmerreichen Thones, sich lange suspendirt zu erhalten und erst zuletzt sich niederzuschlagen, seine Ursache haben.

Aus der Tabelle B. ergiebt sich, dass der Quarzsand und die Kieselerde der Silicate nahezu in gleichen Theilen vorhanden sind, und dass das Silicat in Salzsäure entweder nicht ganz unzersetzbar, oder dass unverbundene Thonerde vorhanden ist, da sich die Hälfte dieser letzteren in der salzsauren Lösung vorfindet.

Die Tabelle C. endlich zeigt, dass die Mergelschicht No. 2. — das Material für die hydraulische Kalkfabrication — mit unwesentlichen Differenzen das arithmetische Mittel zwischen den Schichten No. 1. und No. 3. darstellt, und dass daher eine Mengung dieser 2 letzteren Schichten zu gleichen Theilen zu ebenso guten Resultaten führen sollte, wie sie mit No. 2. erreicht werden, indem die Verbindungs-Zustände, worin sich die maassgebenden Bestandtheile befinden, bei allen drei Sorten genau dieselben sind.

Nachdem man durch diese Untersuchungen zu einem allgemeinen Ueberblicke der chemischen Constitution der vorliegenden Mergel gelangt war, unterzog man dieselben einigen praktischen Versuchen im kleineren Maassstabe, wozu der Probir-Muffelofen verwendet wurde, in dem die Temperatur nach Erforderniss regulirt werden konnte.

Zuerst wurden alle drei Sorten in beiläufig einen Zoll grossen Stücken auf grossen Röstscherben in die Muffel gebracht und einer gewissen Hitze so lange ausgesetzt, bis die Stücke zwar durchgebrannt, aber nicht aller Kohlensäure beraubt waren.

In einem zweiten Versuche wurden frische Stücke von derselben Grösse so lange gebrannt, bis alle Kohlensäure ausgetrieben war, was schwer und nur nach langem Brennen zu erreichen war.

Endlich wurde in einem dritten Brande eine andere Partie im Gebläse-Ofen einer solchen Temperatur ausgesetzt, dass die Ränder zum Schmelzen kamen, was aber bei Mergel No. 1. nicht gelang, der dabei in kleine leicht zerreibliche Stückchen zerfiel.

Sämmtliche neun Probeposten wurden fein gepulvert, dann mit Wasser zu einem Brei anzumachen und in Ballen zu formen gesucht,

welche in Wasser gelegt wurden. — Bei der Behandlung mit Wasser zeigten sich nun folgende Erscheinungen:

Mergel No. 1. a. Die schwach gebrannte Probe — aus der nicht alle Kohlensäure entfernt war — erwärmte sich ziemlich stark mit Wasser und erstarrte schnell zu einer grusigen Masse, die sich nicht mehr zu einem Ballen formen liess.

b. Die stärker gebrannte Sorte erhitzte sich noch mehr mit Wasser und erstarrte augenblicklich zu einem steinharten Kuchen. Zu bemerken ist, dass auch hier noch etwas Kohlensäure vorhanden war.

c. Die dritte zu Pulver gebrannte Sorte, die keine Spur von Kohlensäure mehr enthielt, erhitzte sich sehr stark und verhielt sich ähnlich wie a.

Da man in diesem ohnehin mehr grobkörnigeren Mergel No. 1. im gepulverten Zustande mit der Loupe viel grössere Quarzkörner entdecken konnte, so wurde eine Partie des rohen Mergels fein zerrieben, dann mit Wasser zu Ballen geformt und neuerdings gebrannt. Nun zog das Pulver an — obwohl sehr langsam — erreichte nach ungefähr 14 Tagen eine ziemliche Härte und gab am Ende einen gut erhärteten Mörtel.

Mergel No. 2. a'. Die schwach gebrannte Probe erwärmte sich nicht mit Wasser, der daraus geformte Ballen nahm einige Consistenz an, blieb aber längere Zeit weich, und erhärtete sehr langsam.

b'. Die stärker gebrannte Sorte erwärmte sich wenig mit Wasser und war nach einigen Minuten schon so hart, dass ein Druck mit dem Fingernagel nur eine schwache Spur hinterliess. Nach $1^1/_2$ Jahr langem Liegen in Wasser war dieser Ballen so fest, dass ihn nur ein Hammerschlag in zwei Theile zu brechen vermochte, die auch ausser dem Wasser nichts von ihrer Festigkeit verloren. Portland-Cäment kann nicht härter werden.

c'. Die schlackig gebrannte Probe dieses Mergels No. 2. erwärmte sich nicht mit Wasser, zog zwar etwas langsamer an, wurde aber zuletzt ebenso fest, ja noch viel dichter, als die Probe b'. Nach $1^1/_2$ Jahren an die Luft gebracht, nahm der Ballen selbst von harten Gegenständen keinen Eindruck mehr an, veränderte aber nach einigen Tagen schon seine dunkelgraue Farbe in Lichtgrau, und liess sich dann mit der Hand zerbröckeln. Der Unterschied zwischen b' und c' ist demnach in Bezug ihres Verhaltens so wie auch im äusseren Ansehen sehr auffallend. b' hat erhärtet eine gelbliche Farbe, die im Wasser und an der Luft unverändert bleibt; c' hingegen ist im Wasser dunkelgrau und wird an der Luft hellgrau. Die Bruchflächen von b' sind uneben, zackig und bei Weitem nicht so feinkörnig, wie die der Probe c', welche ein ausserordentlich dichtes und feines Gefüge mit mehr muscheligem Bruche zeigt. Diese Erscheinungen haben theils chemische, theils physikalische Ursachen. Das Glasigbrennen hat die Bildung von Eisenoxydul-Silicat zur Folge, daher die dunkle Farbe und die Verwitterbarkeit an der Luft, deren Kohlensäure-Gehalt dieses, wie es scheint, in trockener Luft höchst unbeständige Silicat in kurzer Zeit zu zersetzen im Stande ist. Dagegen lässt sich ein verglastes Product viel

feiner pulvern und die Form der Pulvertheilchen gestattet eine viel innigere Verbindung unter denselben, was durch die grosse Dichtigkeit der Probe c' bestätigt ist.

Mergel No. 3. a''. Die schwach gebrannte Probe, sowie auch die stärker gebrannte b'' erwärmten sich nicht mit Wasser und gaben ein Product, das wohl etwas anzog, aber keine Festigkeit erlangte. Die schlackig gebrannte Probe c'' nahm gar keine Consistenz mehr im Wasser an. Dagegen erhielt man aus einer Partie dieses Mergels, die in der höchsten Ofen-Temperatur eingetragen und nach $^1/_2$ Stunde wieder herausgenommen wurde, ein Product von mittelmässiger Härte.

In einem weiteren Versuche wurden gleiche Theile von No. 1. und No. 3. — nachdem sie vorher fein gepulvert mit Wasser zu einem steifen Brei angemacht und zu kleinen Kugeln geformt worden — so lange gebrannt, bis alle Kohlensäure ausgetrieben war. Man erhielt so einen gut und schnell erhärtenden hydraulischen Kalk, der aber doch die Qualität von No. 2. b' nicht erreichte.

Ueberdies versuchte man durch Mengen der Mergelsorte No. 1. mit Quarzpulver im Verhältnisse von 100 : 12, und des Mergels No. 3. mit gepulvertem Kalke im Verhältnisse von 100 : 10 und Brennen dieser Gemenge Cämente darzustellen. Man erhielt auf diese Weise aus beiden Mergeln hydraulische Kalke, die wohl langsam anzogen, aber am Ende doch brauchbare Producte lieferten.

Die Erklärung für diese Erscheinungen — für die meisten wenigstens — finden wir in den vielen Arbeiten, die über diesen Gegenstand in verschiedenen Zeitschriften, wie: Erdmann's Journal der Chemie, Dingler's polytechnischem Journal, Annales des mines etc., bekannt gemacht wurden, und welche v. Fuchs in seiner gekrönten Preisschrift darüber so glänzend eröffnete.

Kieselerde und Kalkerde sind die Stoffe, welche durch ihre allmälige Verbindung zu einem Silicate hauptsächlich das Erhärten der hydraulischen Mörtel im Wasser, wovon stets ein bestimmter Theil in die Verbindung eintritt, veranlassen. Es geben demnach sämmtliche Gesteine, die im natürlichen Zustande kohlensauren Kalk und Thon enthalten, nach dem Brennen mehr oder weniger im Wasser erhärtende Mörtel, wenn der Thon oder der Kalkgehalt eine gewisse Grenze nicht übersteigt. Ebenso erlangen künstliche Gemenge von Thon oder blossem Quarz mit Kalk nach dem Brennen hydraulische Eigenschaften. Gepulverter Opal giebt mit Aetzkalk schon ohne vorheriges Brennen ein im Wasser erhärtendes Product, was beim gepulverten Quarz nicht der Fall ist. Der Grund liegt in der grossen Cohärenz des Quarzes — seiner kleinsten Theile — welche durch Glühen erst geschwächt werden muss, während die Kieselerde des Opals sich ähnlich der chemisch präparirten Kieselerde, d. h. viel weniger cohärent verhält. Glüht man z. B. 3 Theile Quarz mit 1 Th. Kalk, wodurch der Verbindungszustand eines sauren Silicates erzielt und die Kieselsäure aufgeschlossen wird, so wird die Cohärenz der Kieselerde noch vollständiger gestört, als wenn man den Quarz blos für sich glüht. Mengt man nun dieses Glühproduct im Verhältnisse von 6 : 1 mit Kalk, so erlangt diese

Masse nach 4—5 Monaten im Wasser eine Härte wie Marmor. Fein gepulverter Feldspath mit kaustischem Kalke gemischt, erhärtet ebenfalls nach längerem Liegen im Wasser. Noch fester wird die Masse, wenn der Feldspath zuvor geglüht wird, denn die Verbindungsfähigkeit der Kieselerde mit der Kalkerde wird vermehrt, jemehr die Cohärenz der ersteren geschwächt wird, was man eben durch Glühen erreicht. Ausgezeichnete künstliche hydraulische Kalke erhält man, wenn 20—25 p. c. Quarz oder feiner Quarzsand mit 80—75 p. c. Kalk im gepulverten Zustande innig gemengt und mässig gebrannt werden. Der als der vorzüglichste hydraulische Kalk anerkannte ist der Portland-Cäment, der in England durch Brennen von Thon aus dem Medway-Flusse mit Kreide dargestellt wird. Ferner liefern noch Material zu Cämenten Steinkohlenasche und viele vulkanische Gesteine, wie Trass, Puzzuolanerde etc., welche die Kieselerde bereits im aufgeschlossenen Zustande enthalten, wozu auch manche saure Hohofenschlacken gerechnet werden können, die nicht selten treffliche Cämente geben, wenn nämlich ihre Kieselerde nicht schon mit zu viel Kalkerde oder anderen Basen gesättigt ist. Alle die letztgenannten Materialien müssen mit einer bestimmten, durch die Analyse oder durch die Erfahrung ausgemittelten Menge von kaustischem Kalke gemengt werden, während wir in unseren Mergeln die zum Erkalten nöthigen Bestandtheile — Thon und Kalk — bereits im natürlichen Zustande vor uns haben.

Die Bestandtheile des Thones sind in den verschiedenen Mergeln sehr ungleich beschaffen; in der Regel enthalten sie viel freie Kieselerde als Quarzsand beigemengt und nur wenige Kieselerde ist mit den Basen verbunden. Die Häringer Mergel enthalten die Hälfte der Kieselerde im gebundenen Zustande, was ein für Mergel ziemlich günstiges Verhältniss ist, da eben von der Zusammensetzung ihres thonigen Bestandtheiles die Güte des hydraulischen Kalkes abhängt, wofür uns der ausgezeichnete Portland-Cäment den Beweis liefert, in welchem beinahe sämmtliche Kieselerde mit Basen verbunden erscheint. Dieser Verbindungszustand ist daher auch die Ursache, warum Mergel ganz gleichen Thongehaltes — in quantitativer Hinsicht — sehr verschiedene Resultate geben können.

Vor Allem soll die Kieselerde des thonigen Bestandtheiles der Mergel in einem Zustande vorhanden sein, dass sie nicht schon während des Brennens an den Kalk treten kann, da dieser Process erst im Wasser vor sich gehen darf, und aus dieser Reaction das Erhärten resultirt. Zu Alkalien, Thonerde, Eisenoxyd hat die Kieselerde bei hoher Temperatur die grössere Verwandtschaft, als zum Kalke, und es muss demnach die Kieselerde im thonigen Bestandtheile der Mergel mit solchen Basen hinlänglich gesättigt sein. Die Verwandtschaft der Kieselerde zu den Salzbasen ist so gering, dass sie auf nassem Wege selbst durch die schwache Kohlensäure aus ihren Verbindungen verdrängt wird, und nur ihrer eigenthümlichen Cohärenz ist es zuzuschreiben, dass ihre Verbindungen im trockenen Zustande den stärksten Säu- widerstehen. Besonders innig ist ihre Verbindung mit der Thon-

erde, obwohl dieselbe zu den schwächsten Basen gehört, und da die Kieselerde sich stets energischer mit mehr Basen, als mit einer, und in der Regel zu Doppelsalzen verbindet, da ferner die Thonerde je nach Umständen sowohl als Säure wie als Base auftreten kann — als Säure in Gegenwart von stärkeren und überhaupt bei Ueberschuss von anderen Basen — so erklärt sich auch, warum die Thonerde als ein für die hydraulischen Kalke so wichtiger Stoff anerkannt ist. Allerdings sind die Ansichten über die Rolle, welche die Thonerde beim Erhärten der hydraulischen Kalke spielt, nicht ganz übereinstimmend. Der Behauptung, dass die Thonerde bei erhöhter Temperatur basischer wird, entgegengesetzt der Kieselerde, deren Energie als Säure bei erhöhter Temperatur zunimmt, scheint die Thatsache zu widersprechen, dass man durch Brennen eines Gemenges von Thonerde, Kalkerde und Alkalien eine im Wasser stark erhärtende Masse erhalten kann, dass somit die Kieselerde in den Cämenten zum Theil durch Thonerde — ja sogar durch Eisenoxyd — vertreten werden kann. In jedem Falle steht es fest, dass die Thonerde die Kieselerde in ihren Reactionen auf andere Stoffe kräftig unterstützt und ihre werthvollste Wirkung beim Erhärtungsprocesse mag wohl sicher nur die sein, dass sie die Geschmeidigkeit der Masse ausserordentlich erhöht, und am wesentlichsten zum schnellen Erhärten beiträgt, was bei hydraulischen Mörteln stets ein Haupterforderniss ist. Da wir gesehen haben, dass man aus Kieselerde und Kalkerde allein, ohne Thonerde — eine zwar langsam im Wasser erhärtende, aber am Ende marmorharte Masse erhält, so darf man die Wirkung der Thonerde bezüglich der Festigkeit der hydraulischen Kalke nicht zu hoch anschlagen, ja ein Uebermaass derselben — besonders in Fällen, wo sie nicht durchaus einen Bestandtheil des natürlichen Silicates (des Thones) ausmacht — kann sogar schädlich werden, da derjenige Theil, der nicht in Verbindung eingeht, als unthätiger Stoff nur störend wirken würde. Das Eisenoxyd ist bis zu einer gewissen Grenze, etwa 6 bis 8 p. c., ganz zweckmässig, sollte aber diese Ziffer nicht viel übersteigen. Ein Talkerdegehalt im thonigen Bestandtheile ist nicht vortheilhaft, weil diese zur Kieselerde die stärkste Verwandtschaft hat, daher schwer zersetzbar ist. Dagegen erhärten talkerdefreie Silicate mit dolomitischen Kalken, oder noch besser mit Talkerde allein, stärker als mit Kalk.

Ein Gehalt an Alkalien ist dem schnellen Erhärten sehr förderlich, indem sie sich im Wasser lösen und ihre Stellung zur Kieselerde gänzlich dem Kalke überlassen. Sind nämlich die Alkalien nach dem Brennen eines Mergels im Contacte mit der Kieselerde, so wird das Silicat nothwendig reagiren, sobald der gebrannte Kalk mit Wasser in Berührung kommt. Diese Reactionen werden um so schneller und inniger vor sich gehen, je mehr die reagirenden Stoffe zur Substitution durch Kalk geneigt sind, wozu besonders die Alkalien gehören. Ueberdies wird ein Thon mit Alkaliengehalt, besonders mit Natron, leichter zum Schmelzen gebracht, was oft, obwohl nicht bei unseren Mergeln, wünschenswerth ist. Pettenkofer hat aus diesem Grunde vorgeschla-

gen, alkalienarme Mergel zuerst ganz leicht zu brennen, so, dass noch kein Kalk aufgeschlossen ist, sie dann mit kohlensaurer Natronlösung zu befeuchten und erst jetzt fertig zu brennen. Hydraulischen Kalken, die ausser dem Wasser verwendet werden, ist jedoch ein Gehalt an Natron minder gut, als an Kali, weil das kohlensaure Natron leicht efflorescirt. Ein Gypsgehalt in den Mergeln befördert wohl das Erhärten, dürfte aber mit der Zeit, da er im Wasser nicht unlöslich ist, eher zur Zersetzung als zur Conservirung des Wassermörtels beitragen.

Sind nun die oben erwähnten Stoffe im richtigen Verhältnisse und Verbindungszustande in den Mergeln vorhanden, so wird beim Brennen derselben die Kohlensäure ausgetrieben, und der in Folge dessen entstehende Aetzkalk wirkt, ohne dass er sich mit Kieselerde verbindet, zerlegend auf die Bestandtheile des Thones, indem er die Cohärenz des Quarzsandes und die innige Verbindung der mit der Thonerde, dem Eisenoxyd, den Alkalien chemisch gebundenen Kieselerde lockert. Wird dann der gebrannte Mergel ins Wasser gebracht, so wird der Stofftausch oder die Substitution durch Kalkerde beginnen, indem die Kalkerde zum Theil oder gänzlich an die Stelle der Thonerde, des Eisenoxydes und der Alkalien zur Kieselerde tritt; die Alkalien als lösliche Bestandtheile werden ausgeschieden, die unlöslichen, wie Thonerde, Eisenoxyd etc. bleiben und gehen mit dem Kalksilicate basische Doppelverbindungen ein. Es ist übrigens einleuchtend, dass ein Uebermaass solcher den Kalk auf nassem Wege substituirenden Basen, besonders des Eisenoxydes, schädlich sein würde, indem ein durch Brennen aufgeschlossenes Silicat mit vorwaltendem Eisenoxyd wohl auf den Kalk reagiren kann, mit Ausscheidung von Eisenoxyd, das sich aber dann mechanisch, daher störend, zwischen die reagirenden Stoffe lagern müsste.

Was die Reihenfolge der Reactionen beim Erhärten anbelangt, so beginnen dieselben mit der Aufnahme des Wassers, worauf die Erhärtung in Folge der chemischen Verbindung von Aetzkalk mit hydratisirter Kieselerde oder mit den bereits vorhandenen hydratisirten Silicaten beginnt, wobei zu bemerken kommt, dass die Wasseraufnahme stets früher beendigt ist, als die Erhärtung. Gleichzeitig und noch nach der Erhärtung wird aber auch Kohlensäure gebunden, die mit dem überschüssigen Aetzkalke zusammentritt, welche Reaction die Erhärtung wesentlich unterstützt. Eine weitere ganz eigenthümliche Verbindung, nämlich die eines basischen Kalkcarbonates mit Kalkhydrat, kann auftreten, wenn ein kalkreicher Mergel mässig gebrannt wird, so dass nur ein Theil der Kohlensäure entweicht. Dann bleibt eben dieses basische Kalkcarbonat zurück, das im Vereine mit dem durch die Behandlung mit Wasser entstehenden Kalkhydrate ein sehr rasches Anziehen des Pulvers veranlasst. Dies giebt uns den Aufschluss über das interessante Verhalten des Mergels No. 1. b, der schnell zur steinharten Masse erstarrte. Allerdings muss hier bemerkt werden, dass bei diesem Versuche zufällig diejenige Brennhitze getroffen sein musste, die basisches Kalkcarbonat und Kalkhydrat genau in solchen Verhältnissen entstehen liess, bei welchen allein eine so rapide Reaction mög-

lich wurde, da später wiederholte Versuche mit dieser Mergelsorte diese Erscheinungen nicht mehr zeigten, sondern nur das Verhalten a, das bei jeder Probe ziemlich gleich blieb.

Einige Kalke erwärmten sich beim Erhärten, andere nicht, was theils von viel überschüssigem Aetzkalke und zum Theil von der Temperatur beim Brennen bedingt wird. Dieses Erwärmen wird durch den schnellen Uebergang des freien Kalkes in Kalkhydrat veranlasst, was aber stets nachtheilig ist, weil durch die schnelle Wasseraufnahme, wodurch ein augenblickliches Festwerden eintritt, und durch das Erwärmen die Masse zuerst ausgedehnt, beim Erkalten aber wieder zusammengezogen wird, ein Verhalten, das die praktische Anwendung solcher Kalke zu Mörtel geradezu unmöglich macht. Bei solchen Kalken, wo das Wasser zuerst an die Silicate tritt, findet keine Erhitzung statt, und die bis zum nahen Schmelzen gebrannten Cämente ziehen eben deshalb langsamer an, weil der freie Kalk durch eine glasige Umhüllung vor der schnellen Einwirkung des Wassers geschützt ist, wofür man den Beweis aus der Probe No. 2. c' entnehmen kann. Darin liegt aber auch die Ursache, warum die hydraulischen Kalke aus unseren deutschen Mergeln, die nicht bis zum Verglasen gebrannt werden dürfen, viel rascher verderben, wenn sie einige Zeit an der Luft, besonders in Pulverform, gelegen haben, als die verglasten englischen Portland-Cämente. Durch die Aufnahme von Wasser und Kohlensäure aus der Atmosphäre bildet sich nämlich Kalk, Hydrocarbonat mit überschüssigem Kalkhydrat, welches letztere mit der aufgeschlossenen Kieselerde allmälig in Verbindung tritt und dadurch der späteren Silicatbildung, die im Wasser das Erhärten veranlassen soll, bedeutenden Eintrag thut. Solcher an der Luft verdorbener Kalk wird durch erneutes Brennen nicht wieder hergestellt, weil das bereits gebildete Kalksilicat nicht mehr zersetzt werden kann. Die Kohlensäure ist es aber auch, welche die hydraulischen Mörtel im Wasser vor allmäliger Lösung und Lockerung schützt, da, wie in dem Versuche nachgewiesen worden, der kieselsaure Kalk im Wasser nicht ganz unlöslich ist. Die Kohlensäure überzieht nämlich, vermöge ihrer grossen Verwandtschaft zum Kalke, das Mauerwerk mit einer Schicht von kohlensaurem Kalke, den man stets an der Aussenseite des Mörtels in grösserer Menge finden wird, als im Inneren. Beim fortschreitenden Erhärten beobachtet man stets um die Ballen weissliche Wolken von Kalkmilch, die vom überschüssigen Aetzkalke herrührt, welcher sich um so länger ausscheidet, je schwächer die gegenseitige Einwirkung der Kieselerde auf die Kalkerde ist, also je langsamer das Erhärten vor sich geht. Einige, besonders französische Chemiker, nehmen als Ursache der Erhärtung die Hydratisirung der vorhandenen Silicate an, welcher Annahme aber die Thatsache widerspricht, dass Kalke, die den Erhärtungsprocess vollkommen durchgemacht, wenn ihnen durch Erhitzen das Wasser genommen wird, nicht wieder im Wasser erhärten, wie dies wohl beim Gyps der Fall ist. Feichtinger in München hat auch direct nachgewiesen, dass mit der fortschreitenden Erhärtung die Menge Kieselerde, die durch Auflösungen von kohlensauren Alkalien ausziehbar ist,

nimmt, und dadurch bestätigt, dass die Kieselerde sich nach und nach mit Kalkerde sättigt und auf diese Weise die Erhärtung des hydraulischen Mörtels vor sich geht.

Um zur Kenntniss der chemischen Constitution unserer Mergel im gebrannten Zustande zu gelangen, wurden die Proben b′ und c′ des Mergels No. 2. untersucht. c′ unterscheidet sich von b′ durch einen etwas geringeren Wasser- und Kohlensäure-Gehalt und auch dadurch, dass die Hälfte des Eisens im Zustande des Oxyduls vorhanden war, wovon in c′ keine Spur sich zeigte. b′ enthält:

21,48 aufgeschlossene Kieselerde
2,94 (unzersetzten Thon)
6,45 Thonerde
2,80 Eisenoxyd
56,73 Kalkerde
3,04 Talkerde
1,32 Kali
0,31 Natron
2,06 Wasser
3,15 Kohlensäure *
100,28.

Da also zwischen b′ und c′ in quantitativer Beziehung kein wesentlicher Unterschied stattfindet, so kann das langsame Erhärten und die Unhaltbarkeit der schlackig gebrannten Probe c′ an der Luft nur darin seinen Grund haben, dass durch die höhere Brenn-Temperatur bereits im Feuer zu viel Kieselerde mit Kalkerde in Verbindung trat, welcher Umstand im Vereine mit dem entstandenen unbeständigen Eisenoxydulsilicate die Zersetzung durch die Agentien der Atmosphäre einleitete. Wäre auch in unseren Mergeln alle Kieselerde an Basen gebunden, wie im Thone des Portland-Cämentes, wäre also in unseren Mergeln nicht so viel freier Quarzsand vorhanden, so würde der thonige Bestandtheil bei einer viel niedrigeren Temperatur zum Schmelzen kommen, ohne dass ein Theil der Kieselerde bereits im Feuer mit Kalk sich verbinden würde. In diesem Falle hat dann das Schlackigbrennen, wie Pettenkofer an dem Portland-Cämente gezeigt hat, grosse Vortheile. Diese bis zum sinternden Schmelzen gebrannten Cämente lassen sich nämlich allerdings schwierig, aber viel feiner, und zwar dem Glase ähnlich, blätterig in unregelmässig geformte viereckige Theilchen pulvern, die dann mit Wasser angemacht einen ausserordentlich dichten und compacten Zustand erreichen. In einem und demselben Volum eines nicht verglasten Mergel-Cämentes und eines verglasten Portland-Cämentes fand man in letzterem bedeutend mehr bindendes Material, indem ein gewisses Volum des ersteren 17,529 und das gleiche Volum des letzteren 31,788 Gramme wog, d. h. die Gewichte gleicher Volumina ver-

* Diese 5 p. c. zusammen an Kohlensäure und Wasser wurden aus der Atmosphäre während der kurzen Zeit des Liegens an der Luft vor der Analyse aufgenommen.

hielten sich wie 1 : 1,813. Dagegen waren die specifischen Gewichte wie 1 : 1,120, wonach sich die Volumina wie 17,529 : 19,634 hätten verhalten sollen. Aus dieser Dichte und Form der Pulvertheilchen erklärt Pettenkofer nebst den chemischen Vorzügen die Güte des schlackiggebrannten Portland-Cäments im Vergleiche mit unseren unverglasten Mergel-Cämenten, deren Pulverform im Gegentheile eine sandkörnige ist, mit folgenden Worten: „Die Cohäsion, welche nur Adhäsion zwischen homogenen kleinsten Theilen ist, nimmt als eine rein physikalische Anziehung nicht in einem einfach progressiven Verhältnisse zu und ab, sondern wenigstens im quadratischen; und in allen Fällen, wo mit pulverförmigen Körpern chemische Processe vor sich gehen, deren Endresultat wieder ein fester Körper ist, hängt die Cohärenz des neugebildeten wesentlich von der Form und Cohärenz des Pulvers ab.“

Dieses bis zum nahen Schmelzen getriebene Brennen hat ferner zur Folge, dass der Aetzkalk von einer glasigen Decke umhüllt wird, was selbst auf den Geschmack des Cämentes seinen Einfluss äussert, der kaum merklich alkalisirt ist. Die englischen Bauleute kosten auch vor dem Ankaufe die Cämente, und verwerfen die alkalisch schmeckenden, weil ihnen eben die glasige Decke fehlt. Ueber dieses Glasigbrennen muss jedoch bemerkt werden, dass darunter nicht etwa ein Brennen bis zur vollständigen Verschlackung, sondern nur die Erzielung einer gesinterten porösen, dem Bimsstein ähnlichen Masse verstanden werden darf, weil ganz glasige Producte in der Regel an der Luft zu Pulver zerfallen, das nicht erhärtet.

Wird angenommen, dass unser Mergel No. 2. durch das Brennen sämmtliche Kieselerde an Thonerde, Eisenoxyd, Kali und Natron gebunden enthält und für die Substitution durch Kalk vorbereitet wurde, so haben wir nahezu ein neutrales Silicat (1 : 3), indem sich der Sauerstoff der Basen zu dem Sauerstoffe der Kieselerde wie 1 : 2,723 verhält. In den Portland-Cämenten ist dies Verhältniss ungefähr wie 1 : 2, also die Kieselerde noch mehr mit Basen gesättigt, woraus Pettenkofer den Beweis für die Thatsache ableitet, dass chemische Neubildungen leichter und inniger von Statten gehen, wenn sie durch Substitution geschehen können, als wenn sie durch directe Vereinigung erfolgen müssen.

Der Thongehalt ist es daher, was wiederholt bemerkt wird, welcher die Qualität eines hydraulischen Mörtels bedingt. Unter diesem Thongehalte wird verstanden: 1. sein quantitatives Verhältniss und der Verbindungszustand seiner Kieselerde mit den Basen: ob mehr oder weniger Quarzsand oder gebundene Kieselerde; 2. die physikalischen Eigenschaften: ob dieser thonige Bestandtheil gröber oder feiner, cohärenter oder lockerer, innig oder weniger innig und gleichförmig in der ganzen Masse mit dem kohlensauren Kalke gemengt ist. Diese Homogenität ist ein Haupterforderniss; um sie nöthigenfalls durch mechanische Hülfsmittel herbeizuführen, dürfen in wichtigen Fällen keine Kosten gespart werden. Vom zweckmässig ausgeführten Brennen hängt dann der weitere Erfolg der Anwendbarkeit ab, inde-

durch fehlerhaftes Vorgehen hierbei Mergel von der günstigsten Zusammensetzung schlechte Mörtel liefern können. Specielle Regeln lassen sich darüber nicht aufstellen, und nur mehrfache Versuche können zur entsprechenden Behandlung im Feuer hinleiten. Ein häufig vorkommender Fehler beim Brennen ist, dass man die Kalke in zu grossen Stücken brennt, was eine ungleichförmige Zersetzung und somit Differenzen im Verbindungs- oder wenigstens im Aggregations-Zustande zur Folge hat. Im Allgemeinen lässt sich nur sagen, dass Mergel mit weniger als 20 p. c. Thon langsam und nicht zu stark gebrannt werden sollen, damit sich nicht schon auf trockenem Wege die wenige Kieselerde mit Kalkerde sättigt und damit noch etwas Kohlensäure zurückbleibt, die ein anfänglich schnelles Anziehen begünstigt, was bei thonarmen Mergeln oft zur Unterstützung der späteren Reaction des Silicates wünschenswerth ist. Mergel mit beiläufig 30 p. c. Thon und darüber sollen kurz, aber im raschen Feuer gebrannt werden. Vielfache Erfahrungen haben erwiesen, dass Mergel mit einem Thongehalte von 22—25 p. c. die besten hydraulischen Mörtel insofern liefern, als ihr zweckmässiges Brennen am leichtesten gelingt und ihre Behandlung im Wasser, gleichviel ob etwas stärker oder schwächer gebrannt, die wenigsten Schwierigkeiten bietet. Ebenso gut erhärtende Mörtel geben auch oft Mergel von grösserem oder geringerem Thongehalte; nur ist bei solchen die Grenze zwischen dem zu viel und zu wenig Brennen schwieriger zu treffen. Der Grund liegt in dem Umstande, dass etwas Kalkerde bei noch so vorsichtigem Brennen stets im Feuer schon chemisch mit der Kieselerde in Verbindung tritt, und dieser für die nachherige Reaction im Wasser verlorene Antheil an kieselsaurem Kalke wird um so fühlbarer werden, je mehr sich der Thongehalt von circa 25 p. c. entfernt, da das zum geeigneten Erhärten geneigteste Product erfahrungsgemäss an eine gewisse Formel von ziemlich constantem Verhältnisse zwischen Kieselerde und Kalkerde gebunden ist. Uebrigens lässt sich aus den Mergelproben No. 1. und 3. entnehmen, dass ein entsprechender Thongehalt und zweckmässiges Brennen nicht immer hinreichen, sondern dass ein physikalischer Zustand, ein Nebeneinanderlagern der kleinsten Theile, in vielen Fällen den Erfolg vereiteln werden. Ein Brennen bis zum porösen Zusammensintern wäre bei Mergeln nur dann vortheilhaft, wenn der ganze Kieselerdegehalt im gebundenen Zustande vorhanden wäre, wie im Thone des Portland Cämentes, was leider selten vorzukommen scheint, indem in der Regel mehr als die Hälfte derselben als Quarzsand beigemengt ist. Dieser Quarzsand würde sich in der Schmelzhütte ganz oder zum grössten Theile wenigstens mit Kalkerde verbinden.

Die Verbindungszustände, worin sich die verschiedenen Bestandtheile gebrannter Mergel befinden, werden nach dem Vorausgegangenen folgende sein: Bei stärkerem Brennen hät man ein Gemenge von Kalksilicat, Thon-Kalkerdesilicat und Kalkaluminat mit vielem Aetzkalke; bei schwächerem Brennen ein Gemenge von basischem Kalkcarbonat, Kalksilicat, etwas Kalkaluminat mit wenig freiem Kalke und einer geringen Menge Thon-Kalkerdesilicat. Hier kann auch bei vieler,

besonders unverbundener Thonerde ein Theil derselben im unthätigen Zustande verbleiben.

Nach der im Wasser vollendeten Erhärtung ist die Zusammensetzung der das Festwerden bedingenden Verbindungen des Mergels No. 2. c. folgende. Die Probe wurde nach $1^1/_2$ Jahren aus dem Wasser genommen und enthielt:

21,31	p. c.	Kieselerde (mit etwas unzersetztem Thone)
6,62	-	Thonerde
2,44	-	Eisenoxyd
46,18	-	Kalkerde
2,01	-	Talkerde
13,91	-	Kohlensäure
3,95	-	mit den Silicaten verbundenes Wasser
2,84	-	mit freiem Kalke verbundenes Wasser
99,26		

woraus sich die Zusammensetzung ergiebt:

21,31	Kieselerde	Silicat
6,62	Thonerde	
2,44	Eisenoxyd	
19,62	Kalkerde	
2,01	Talkerde	
13,95	Wasser	
31,59	Kohlensaurer Kalk	
11,68	Kalkhydrat	
99,22		

wofür annähernd die Formel:

$$3\,CaO + 2\,SiO_3 + CaO(Al_2O_3Fe_2O_3) + 2\,HO$$

aufgestellt werden kann.

Zum Schlusse ist noch Einiges über das Verfahren anzuführen, das man einzuschlagen hat, um allenfalls vorliegende Mergel, Thone, vulkanische Gesteine und Schlacken auf ihre Brauchbarkeit zu hydraulischen Mörteln zu untersuchen.

Stehen gar keine Hülfsmittel zur chemischen Scheidung zu Gebote, so hat man neben den geringen Anhaltpunkten einer physikalischen Prüfung lediglich nur zu Versuchen aufs Gerathewohl seine Zuflucht zu nehmen. Das Brennen der Mergel in kleinen Stücken kann in jedem Schmiedefeuer zwischen Kohlen geschehen; sie verändern dabei stets ihre natürliche Farbe und müssen dieselbe nach dem Brennen durch die ganze Masse gleichförmig verändert haben, somit keinen ungebrannten Kern enthalten. Nach dem Erkalten wird die Probe fein gepulvert, das Pulver mit so viel Wasser angemacht, dass man einen steifen Teig erhält, der gut und so lange durchgearbeitet werden muss, bis die Masse ganz kühl geworden ist. Hat man zu viel Wasser zum Anmachen genommen, so kann man es zwischen Löschpapier auspressen, worauf der Teig sich zu Ballen formen lassen wird. Ist die Probe nach 24 Stunden nicht zerfallen, so wird in der Regel Erhärtung erfolgen. Zerfällt sie, so erneuert man den Versuch, drückt aber dies-

mal den Teig in ein Glas und giesst Wasser darüber, da das Zerfallen in einem zu groben Pulver seine Ursache haben kann. Tritt in beiden Versuchen keine Erhärtung ein, so pulvert man die rohen Mergel mit verschiedenen Mengen von Kalk, Kreide, Thon oder Quarz, formt aus den Gemengen mittels Wasser kleine Kugeln, trocknet sie zuerst, brennt sie und macht dann die oben angegebenen Versuche, welche zeigen, ob ein basischer oder saurer Zuschlag und in welchen Verhältnissen von Erfolg sein wird. Thone oder sehr thonreiche Mergel müssen nach vorherigem feinen Pulvern und Schlämmen — bei grobsandigen Steinen — mit Kalk oder Kreide, deren Menge nur durch mehrfache Versuche bestimmt werden kann, innig gemischt, zu Kugeln geformt und gebrannt werden. Sehr gut eignen sich solche Thone, die noch Trümmer von Feldspath und Glimmer enthalten, aber frei sind von Sand und Quarz. Diese Thone dürfen nicht geschlämmt werden, weil dadurch auch Feldspath und Glimmer entfernt würden. Die Temperatur beim Brennen dieser Art von künstlichen Gemengen muss helle Rothgluth, oft auch Weissgluth sein, um eine poröse zusammengesinterte Masse zu erhalten, da bei zu niedriger Temperatur der nicht von glasiger Decke umhüllte kaustische Kalk ein starkes Erhitzen im Wasser und Zerfallen des Pulvers zu Brei veranlasst. Vulkanische Producte, Schlacken und Steinkohlenasche enthalten die Kieselerde schon im aufgeschlossenen Zustande, und bei diesen ist dann nur ein Mengen mit gelöschtem Kalke nöthig, dessen Quantum ebenfalls nur durch Versuche ermittelt werden kann. Auch bei diesen Materialien wird durch ein vorläufiges gelindes Glühen der Silicate die Wirkung bedeutend erhöht. Die meisten natürlichen Silicate, wenn sie vorher für sich geglüht werden, kann man durch Mischen mit Kalkhydrat zu hydraulischen Mörteln verwenden.

Ist man mit nur einigen chemisch-analytischen Hülfsmitteln versehen, so gelangt man viel schneller und sicherer zu einem Aufschlusse über die zweckmässige Behandlung im Feuer und die nöthigen Zuschläge vor oder nach dem Brennen. Alle Silicate, die mit Säuren gelatiniren, geben durch einfachen Zusatz von gelöschtem Kalke erhärtende Producte. Mergel werden in Salzsäure gelöst, und das Unlösliche (Thon und Quarzsand) bestimmt. Ein bestimmter Theil dieses Rückstandes wird zur weiteren Untersuchung auf physikalischem Wege, ähnlich wie im Sichertroge, oder auch durch Decantiren in einer Porcellanschale gewaschen, wobei die feinen Theile, der eigentliche Thon, weggeführt werden. Am Boden des Gefässes erhält man die gröberen Sandkörner und damit einen ziemlich sicheren Anhaltspunkt für das Brennen oder für andere allenfalls nöthige mechanische Vorbereitungen. Einen anderen bestimmten Theil des Rückstandes glüht man mit etwas Kalk, worauf sich die ganze Menge Kieselerde desselben mit Kalilauge ausziehen lassen wird. Es versteht sich übrigens von selbst, dass mehrere Bestimmungen aus verschiedenen Stellen des Mergellagers nöthig sind, um zur Kenntniss der Homogenität des natürlichen Gemenges des Kalkes mit Thon und Sand zu gelangen. Ist das Gemenge zu wenig homogen und innig, oder ist viel grobkörniger Sand vorhanden,

so kann oft ein vorheriges gelindes Brennen, darauf ein Pochen, und dann erst das Fertigbrennen nöthig werden, welche Operationen jedoch in den meisten Fällen aus ökonomischen Gründen kaum zulässig sein werden.

Als Richtschnur bei der oben angegebenen einfachen chemischen Untersuchung kann beiläufig dienen, dass Mergel, die $^3/_4$—$^5/_6$ vom unlöslichen Rückstande an Kieselerde (aufschliessbarer und Quarzsand) enthalten, und worin wenigstens $^1/_3$ des ganzen unlöslichen Rückstandes gebundene Kieselerde ist, in der Regel gute Cämente geben. Vom Gehalte an aufschliessbarer Kieselerde hängt die zum Brennen nöthige Temperatur ab. Sie werden um so leichter zu brennen sein, je mehr an Thonerde, Eisenoxyd, Alkalien gebundene Kieselerde vorhanden ist, wobei dann die Gefahr eines zu starken Glühens kaum zu beachten ist, wie wir dies an den Portland-Cämenten sehen, die kaum Spuren von Kohlensäure enthalten, zum Austreiben der Kohlensäure aber ein viel höheres und anhaltenderes Erhitzen nöthig ist, als zum Aufschliessen der Kieselerde in den Thonen.

Viel Thon enthaltende und stark geglühte Mergel kann man durch Zusatz von kaustischem Kalke oder selbst durch Anmachen mit Kalkmilch ganz brauchbar machen, so wie wenig Thon enthaltende stark geglühte Mergel durch Zusatz von gebranntem Quarz oder von sauren Schlacken, die wenig Kalk enthalten, zu verbessern sind.

(*Oesterreich. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1865. No. 40. u. 41.*)

Kleine Mittheilungen.

Neue Methode zur Darstellung der Benzoësäure, von Paul und Ernst Depouilly. Dieselbe beruht auf der Umwandlung der Phtalsäure in Benzoësäure, wenn man 1 Aeq. neutralen phtalsauren Kalk mit 1 Aeq. Kalkhydrat mehrere Stunden auf 330—350° erhitzt und dafür sorgt, dass die Luft nicht zu viel Zutritt hat. Die Gleichung der Zersetzung ist: $C_{16}H_4Ca_2O_8 + CaO,HO = C_{14}H_5CaO_4 + 2(CO_2CaO)$. (*Bull. de la Soc. Ch. S. 163. Mars 1865.*)

Ueber die Analyse von Doppelcyaniden, von A. Frohde. Statt des vom Verf. früher (*Centralbl. 1863. S. 698*) zu diesem Zwecke empfohlenen unterschwefligsauren Natrons bedient sich derselbe jetzt des unterschwefligsauren Baryts mit gleichem Erfolge. Der Vortheil dabei ist, dass auf diese Weise die Natronbestimmung nicht verloren geht. (*Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. Jahrg. 2. Heft. S. 181.*)

Darstellung von Zirkonium, von Phipson. Zirkonerde wird sehr leicht von Magnesium reducirt, sobald dieses zum Schmelzen gebracht ist. Man zieht die Magnesia durch verdünnte Salzsäure aus und erhält das Zirkonium als sammtartiges schwarzes Pulver. (*Compt. rend. T. 61. pag. 745. Octbr. 1865.*)

Bildung von salpetriger Säure aus Ammoniak, von Wöhler. Bekanntlich entwickelt übermangansaures Kali mit Ammoniak Stickgas. Die Gasentwickelung ist jedoch nicht besonders stark, und wenn man die entfärbte Flüssigkeit von dem gefällten Mangansuperoxydhydrat abfiltrirt und verdunstet, so erhält man ein Gemenge von kohlensaurem und salpetrigsaurem Kali. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 136. S. 256. Novbr. 1865.*)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

ANZEIGER.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Verlag von **Friedrich Vieweg und Sohn** in Braunschweig.
(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Graham-Otto's ausführliches Lehrbuch der Chemie.

Vierte umgearbeitete Auflage. Fünf Bände.

Erster Band: Physikalische und theoretische Chemie von *H. Buff*, *H. Kopp* und *F. Zamminer*, Professoren an den Universitäten zu Giessen und Heidelberg. Zweite Auflage. In 2 Abtheilungen. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. Gr. 8. Geh.

Erste Abtheilung: **Physikalische Lehren** von *H. Buff*, *H. Kopp* und *F. Zamminer*. Preis 3 Thlr.

Zweite Abtheilung: **Theoretische Chemie** und Beziehungen zwischen chemischen und physikalischen Eigenschaften von *H. Kopp*. Preis 2 Thlr.

Zweiter Band: Unorganische Chemie von Dr. *Fr. Jul. Otto*, Medicinalrath und Professor der Chemie am Collegio Carolino zu Braunschweig. Vierte umgearbeitete Auflage. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen und einer farbigen Stahlstichtafel. In 3 Abtheilungen. Gr. 8. Geh.

Erschienen ist: Abth. I., Lief. 1 bis 6, Abth. II. (unter Mitwirkung von Dr. Robert Otto, Privatdocent in Greifswald), Lief. 1 bis 6, Abth. III., complet in 12 Lieferungen. Preis jeder Lieferung 15 Sgr.

Dritter bis fünfter Band: Organische Chemie von Dr. *H. Kolbe*, Professor der Chemie an der Universität zu Leipzig. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. Gr. 8. Geh.

Erschienen ist: Dritter Band, complet in 11 Lieferungen. Vierter Band, complet in 10 Lieferungen. Preis jeder Lieferung 15 Sgr.

Von:

Muspratt's

theoretische, practische und analytische Chemie

in Anwendung auf Künste und Gewerbe.

Frei bearbeitet von

Dr. F. Stohmann.

Zweite verbesserte und vermehrte Auflage.

haben wir die 16. Lieferung des II. Bandes versandt.

Die Fortsetzung erscheint rasch in regelmässigen Zwischenräumen.

Braunschweig. **C. A. Schwetschke und Sohn.**
(M. Bruhn.)

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 5. Neue Folge. 11. Jahrg. 31. Januar 1866.

Inhalt. Ueber die Verbindungen des Phosphors mit Kupfer, von F. A. Abel. — Zur Kenntniss der Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2}, von Carl Schorlemmer. — Ueber die Hydantoïnsäure und das Allantoïn, von A. Baeyer. — Ueber die Hydantoïnsäure, von Georg Herzog. — Die Destillationsproducte des milchsauren Kalks, von A. Claus. — Vorkommen von gediegen Blei in den Eisen- und Manganerzlagern von Pajsberg in Wermland (Schweden), von L. J. Igelström. — Ueber einen neuen viersäurigen Alkohol, Naphtenalkohol, von Dr. Robert Neuhoff. — Ueber chlorsaures Natron, von Hermann Jäger. — Ueber zwei neue Alkaloide aus Aconitum lycoctonum, von F. Hübschmann. — Darstellung von reiner Aetzkali- und Aetznatronlauge, von Dr. Gräger. — Die Ursache der allmäligen Gewichtsabnahme der Platintiegel beim Glühen, von C. Wittstein. — Zur Kenntniss der Melilotsäure, von Prof. Zwenger.

Ueber die Verbindungen des Phosphors mit Kupfer,

von F. A. Abel.

Die Angaben H. Rose's über die Entstehung der Phosphorkupferverbindungen Cu_6P und Cu_3P fand der Verf. bestätigt. Indess gelang es ihm nicht nach Rose's Angaben die Verbindung Cu_2P zu erhalten. Als er nämlich phosphorsaures Kupferoxyd, das 2 Aeq. Kupferoxyd enthält, in einem Wasserstoffstrome bei starker Rothgluth erhitzte, wurden Producte erhalten, die sich in ihrer Zusammensetzung höchstens dem Cu_6P näherten, in einem Falle sogar nur noch 3 p. c. Phosphor überhaupt enthielten. Uebrigens liegt die Unmöglichkeit auf diese Weise das Diphosphid zu erhalten schon klar durch das Verhalten desselben selbst bei hoher Temperatur zu Tage. Das Diphosphid wird nämlich durch Erhitzung sowohl bei Luftabschluss als auch unter einem Wasserstoffstrome zu Hexaphospid reducirt, wobei in letzterem Falle etwas Phosphorwasserstoffdämpfe nebst freien Phosphordämpfen in wechselnden Mengen entweichen. Es geht also aus diesen Versuchen hervor, dass das Hexaphosphid die höchste Kupferverbindung ist, die sich bei Rothgluth bilden und bei derselben Temperatur der Tendenz des Phosphors zu entweichen widerstehen kann.

Folgende Versuche stellte der Verf. an, um Phosphor direct mit Kupfer zu verbinden: Erhitzt man reine Kupferspähne in einem Glasrohre zu niedriger Rothgluth unter Phosphordämpfen, so erglühen dieselben und man erhält eine geschmolzene stahlgraue Masse, die hier und da krystallinisch erscheint und sich leicht pulverisiren lässt. Dieses Product enthält 12,2 bis 13,8 p. c. Phosphor, und kann ohne Phosphorverlust in einem engen Glasrohre geschmolzen werden. Versuche, die angestellt wurden in einem Tiegel geschmolzenem Kupfer ein Maximum von Phosphor zuzuführen, ergaben, dass ungefähr 12 p. c. die höchste Menge ist, mit welcher sich das geschmolzenen Metall verbinden kann.

Bei einem Experimente liess man die geschmolzene Metalle sehr langsam erkalten und stiess unter die Oberfläche derselben so lange Phosphorstücke hinein, bis die Masse anfing fest zu werden. Nach diesem zeigte sich, dass das Product aus drei Schichten bestand. Die oberste krystallinische bestand aus einer spröden, sehr harten Legirung, dem weissen Eisen nicht unähnlich, mit 12,05 p. c. Phosphor. Die mittlere Schicht, die den grössten Theil der Masse bildete, besass einen grauen, fein körnigen Bruch, war ebenfalls hart und spröde und enthielt 6,08 p. c. Phosphor. Die unterste Schicht endlich zeigte noch die charakteristischen Eigenschaften des Metalls, dem blos 0,47 p. c. Phosphor beigemengt waren. Bei einem zweiten in gleicher Weise angestellten Versuche erhielt man ebenfalls drei Schichten mit 7,54, 4,07 und 0,5 p. c. Phosphor.

Um ein Phosphor-Kupfer von constanter und bestimmter Zusammensetzung zu erhalten, stellte der Verf. verschiedene Versuche an, ohne indess ein bestimmtes Resultat mittheilen zu können. Die erhaltenen Producte schwankten zwischen 2,75 und 5,74 p. c. Phosphorgehalt. Die Masse mit 5,74 p. c. Phosphor wurde erhalten, als man Kupferdrehspähne wie gewöhnlich zu schwacher Rothgluth erhitzte und dann Phosphorstücke hineinwarf, dabei aber die Temperatur doch noch etwas niedriger hielt, als bei den andern Versuchen.

Die Gegenwart schon von 0,5 p. c. Phosphor im Kupfer vermehrt, dessen Schmelzbarkeit ganz ausserordentlich. Nimmt man den Versuch in eisernen Gefässen vor, so findet während der Erstarrung eine starke Zusammenziehung statt und man erhält sehr compacte Massen, während bei Anwendung von Sand oder Lehmformen die Schmelzproben porös und schadhaft sind. Auch die Zähigkeit des Kupfers ist unter den ersteren Umständen bedeutend vermehrt. Der Verf. hat in dieser Hinsicht Versuche gemacht, die zeigen, dass die besten Resultate mit Rücksicht auf die Zähigkeit, von einem Kupfer mit 1 — 1,5 p. c. Phosphor erwartet werden können. Vermehrt man diesen Gehalt noch mehr bis auf 2 p. c., so nimmt wohl die Härte aber nicht die Zähigkeit zu.

Die compacte Structur sowie die verhältnissmässige Dehnbarkeit des Phosphorkupfers mit 0,5 p. c. Phosphor veranlasste den Verf. zu einigen Versuchen über die Anwendbarkeit dieses Metalls zu den Reifen am Hintertheile des Armstrong'schen Hinterladungsgeschützes.

Man suchte daher, ehe man das Metall in Form der Reifen hämmerte, seine Zähigkeit durch Walzen zu vermehren. Indess wird es sowohl durch Auswalzen in heissem als in kaltem Zustande stark angegriffen und unterliegt auch bei seiner Anwendung in Geschützen zu sehr dem combinirten Einflusse der Gase und der Hitze.

Es ist bekannt, dass man bei Anwendung eines Eisenstabes zum Umrühren des Schmelzproductes von Kupfer und Phosphor stets etwas Eisen in die Legirung mit hinein bekommt. In einigen auf diese Weise dargestellten Legirungen fand der Verf. 0,07—0,32 p. c. Eisen, bei einem Phosphorgehalte von 0,75—1,45 p. c., ohne dass die Zähigkeit etwa geringer gewesen wäre, als bei Producten, bei deren Darstellung ein Holz- oder Kupferstab gebraucht worden war. Es schien daher von Interesse zu untersuchen, ob man nicht Legirungen von Kupfer mit Phosphor und einer beträchtlichen Menge Eisen herstellen könne.

Es wurden daher 50 Unzen Kupfer mit 2 Unzen Phosphor auf die gewöhnliche Weise geschmolzen und hierauf eine grössere Portion Eisenfeilspäne zugesetzt. Dann wurde der flüssige Theil in eine eiserne Form ausgegossen und der Abkühlung überlassen. Hierbei trennte es sich in zwei Schichten, deren obere dunkelgrau, hart und spröde war und blos eine geringe Menge Kupfer enthielt. Die untere hatte folgende Zusammensetzung: Kupfer 96,67, Eisen 2,45, Phosphor 0,88 p. c. Ungefähr $^3/_4$ des dem Kupfer zugesetzten Phosphors war also von dem Eisen aufgenommen worden, mit dem der Phosphor das erwähnte spröde Phosphit gebildet hatte.

Es scheint demnach, dass durch Zufügung von Eisen zu Phosphorkupfer sich nur eine kleine Menge Eisen mit dem Kupfer legirt, während der Phosphor infolge seiner grössern Affinität zum Eisen von diesem angezogen wird. Möglich ist es, dass aller Phosphor sich mit dem Eisen verbindet, und dass die Menge Phosphor, die sich noch im Kupfer vorfindet, darin im Zustande von Eisenphosphit existirt.

(*Journ. of the Chemic. Society 2 Ser. Vol. III. p. 249. Septbr. 1865.*)

Zur Kenntniss der Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2}

von Carl Schorlemmer.

Aus des Verf. früheren Versuchen (Vergl. *Centralbl. 1864. S. 275 u. 702 u. 1865 S. 110*) geht hervor, dass die sogenannten Alkoholradicale wahrscheinlich identisch sind mit den isomeren als Hydrüre betrachteten Kohlenwasserstoffen. Um diese Frage ganz zur Entscheidung zu bringen, besonders mit Rücksicht auf die kleinen physikalischen Unterschiede zwischen diesen isomeren Körpern war es nothwendig eine genaue Vergleichung der ganz reinen Kohlenwasserstoffe anzustellen. Da jedoch die aus dem americanischen Steinöl abgeschiedenen Kohlenwasserstoffe wegen mangelnder Garantie für ihre Reinheit sich

nicht zu diesem Zweck eignen, so wird die zu treffende Auswahl eine sehr beschränkte, da, wie die folgende Tabelle zeigt, die Anzahl der bis jetzt dargestellten Körper dieser Reihen in reinem Zustande eine sehr kleine ist, worunter sich nur wenige Fälle von Isomerie zeigen:

		Siedepunkt		Siedepunkt
C_2H_6	Methyl	—	Aethylwasserstoff	—
C_4H_{10}	Aethyl	—	—	—
C_5H_{12}	—	—	Amylwasserstoff	30°
C_6H_{14}	Aethyl-Butyl	62°	Hexylwasserstoff	69,5°
C_7H_{16}	Aethyl-Amyl	90,5°	Heptylwasserstoff	100,5°
C_8H_{18}	Butyl	108°		
C_9H_{20}	Butyl-Amyl	132°		
$C_{10}H_{22}$	Amyl	158°		
$C_{12}H_{26}$	Hexyl	202°		

Zu dem Zweck, die oben gestellte Aufgabe zu lösen, hat der Verf. folgende Kohlenwasserstoffe von der Formel C_7H_{16} einer genauen vergleichenden Untersuchung unterworfen: Aethyl-Amyl, Methyl-Hexyl, Heptylwasserstoff aus Azelainsäure und Heptylwasserstoff aus Steinöl.

1. *Aethyl-Amyl* durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Iodaethyl und Iodamyl erhalten, enthält immer geringe Spuren von Aethyl- und Aethylamyläther. Um dasselbe zu reinigen, behandelte es der Verf. mit einem Gemisch von conc. Schwefelsäure und Salpetersäure, wodurch anhaftende Spuren der Iodide zerstört werden. Sobald die Einwirkung der Säuren aufgehört hat, wird mit Wasser gewaschen, mit Aetzkali getrocknet und über Natrium rectificirt. Der reine Kohlenwasserstoff besitzt genau denselben ätherischen Geruch wie der Heptylwasserstoff aus Steinöl, siedet zwischen 90 und 91° und besitzt bei 17,5° des spec. Gew. 0,6819, bei 20° 0,6795.

Beim Einleiten von Chlorgas in zerstreutem Tageslicht, wird dasselbe anfangs vollständig unter Gelbwerden absorbirt, dann tritt unter Erwärmung eine stürmische Entwickelung von Chlorwasserstoff ein und von diesem Punkte aus schreitet die Zersetzung ruhig weiter. In directem Sonnenlichte ist die Wirkung viel heftiger, indem sich Iod ausscheidet. Setzt man etwas Iod zu, so geht die Reaction des Chlors auch im Dunklen weiter, aber es bilden sich auch leicht grössere Mengen von höher chlorirten Producten. Bei Anwendung von 200—300 Grammen unterbricht man den Chlorstrom nach einigen Stunden, schüttelt mit Aetzkali und destillirt den nicht angegriffenen Kohlenwasserstoff ab, um denselben wiederholt ebenso mit Chlor zu behandeln. Aus der Gesammtmenge des chlorirten Products lässt sich dann leicht durch fractionirte Destillation des Chlorid $C_7H_{15}Cl$ als farblose Flüssigkeit isoliren, die bei 146° siedet. Spec. Gew. bei 16°5 0,8814, bei 18°5 0,8780, bei 22° 0,8757.

Beim Erhitzen dieses Chlorids mit essigsaurem Kalium und conc. Essigsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 160 bis 180° treten genau dieselben Erscheinungen wie bei dem aus Heptylwasserstoff dargestellten Chlorheptyl ein, indem sich Chlorkalium, Heptylen und essig-

saures Heptyl bilden. Der Endpunkt der Reaction lässt sich sehr leicht daran erkennen, dass sich an der Grenze der beiden Flüssigkeitsschichten, die sich in den erhitzten Röhren bilden, kein Chlorkalium mehr abscheidet. Man verdünnt nun mit Wasser, wäscht und trocknet die aufschwimmende Flüssigkeit und trennt Heptylen und essigsaures Heptyl durch mehrere Destillationen.

Das Heptylen wurde als farblose, bewegliche schwach lauchartig riechende Flüssigkeit erhalten, die bei 90—95° siedet und bei 12°5 das spec. Gew. 0,7060 besitzt. Formel nach des Verf. Analyse C_7H_{14}. Reines essigsaures Heptyl destillirt zwischen 178 und 180° als farblose, angenehm nach Birnen riechende Flüssigkeit, deren spec. Gew. bei 16°5 zu 0,8707 und deren Formel zu $C_9H_{16}O_2$ bestimmt wurde. Concentrirte Kalilauge scheidet daraus beim Erhitzen leicht Heptylalkohol ab, der einen dem Hexyl- und Octylalkohol ähnlichen Geruch besitzt, der früher (*Centralbl. 1863. S. 1042*) von dem Verf. beschriebene Heptylalkohol aus Heptylwasserstoff riecht etwas verschieden, nicht so rein und durchdringend. Die aus Aethyl-Amyl erhaltene Verbindung siedet bei 163 und 165° und hat bei 13°5 das spec. Gew. 0,8291. Die Analyse ergab die Formel $C_{17}H_{16}O$.

Concentrirte Schwefelsäure löst diesen Alkohol unter schwacher Bräunung auf, jedoch gelang es dem Verf. bei der geringen ihm zu Gebote stehenden Menge des Alkohols krystallisirte Salze zu erhalten. Bei Oxydation mit Alkohol und Schwefelsäure erhält man ein saures Destillat, das aus Oenanthylsäure besteht, wie der Geruch sowie die Analyse des Silbersalzes nachweisen. Anfangs tritt übrigens ein starker Geruch nach Oenanthol auf, auch erhielt der Verf. nach Behandlung des letzten Destillats mit Soda eine geringe Menge einer leichten Flüssigkeit, die stark nach Oenanthol roch und mit 2fach schwefligsaurem Natron zu einem Krystallbrei erstarrte.

2. *Methyl-Hexyl* (Methyl-Caproyl) stellte der Verf. nach der Methode von Wurtz durch Electrolyse eines Gemisches von essigsaurem und önanthylsaurem Kalium dar, wobei er die Beobachtungen von Wurtz bestätigt fand. Die kleine Menge des erhaltenen aromatisch riechenden Oeles wurde zur weiteren Reinigung mit concentrirter Schwefelsäure destillirt, wobei Schwärzung und reichliche Entwickelung von schwefliger Säure bemerkbar war. Das Destillat wurde, ganz wie oben bei Aethyl-Amyl angegeben worden ist, gereinigt und sodann der Kohlenwasserstoff C_7H_{16} durch fractionirte Destillation von dem in grösserer Menge vorhandenem Hexyl $C_{12}H_{26}$ getrennt. Methyl-Hexyl siedet bei 89—91° und besitzt bei 19° das spec. Gew. 0,6789 und die Formel C_7H_{16}. Weitere Versuche konnte der Verf. aus Mangel an Material nicht anstellen, jedoch stimmen die Eigenschaften des Methyl-Hexyl mit dem Aethyl-Amyl so gut überein, dass beide Kohlenwasserstoffe identisch zu sein scheinen.

3. *Heptylwasserstoff aus Azelainsäure* hat der Verf. in Gemeinschaft mit R. S. Dale untersucht. Aus 500 Grammen reiner, durch Oxydation mittelst Salpetersäure aus Ricinusöl erhaltene Azelainsäure erhielten die Verf. durch Erhitzen mit Aetzbaryt 30 Gramm des

Kohlenwasserstoffes C_7H_{16}*, welcher wie früher keinen constanten Siedepunkt hatte, sondern zwischen 95 und 100° destillirte. Durch mehrfache fractionirte Destillation wurde daraus reiner Heptylwasserstoff erhalten, der constant bei 100,°5 siedet und bei 20°5 das spec. Gew. 0,6840 besitzt. Berechnete Dampfdichte = 3,46, gefunden = 3,63.

Durch Chlor erhält man auf dieselbe Weise wie beim Aethyl-Amyl neben anderen höher chlorirten Producten vorzugsweise das Chlorid $C_7H_{15}Cl$, das genau denselben Geruch wie das aus Aethyl-Amyl dargestellte besitzt, dagegen aber erst bei 151 und 153° siedet. Spec. Gew. bei 18°5 0,8737 bei 20° 0,8725. Beim Erhitzen mit essigsaurem Kalium und Essigsäure entsteht zum grössten Theile essigsaures Heptyl neben einer kleinen Menge von Heptylen, während das Chlorid aus Aethyl-Amyl beide Körper in ungefähr gleichen Mengen liefert. Das auf diese Weise erhaltene Heptylen gleicht in seinen Eigenschaften dem aus Aethyl-Amyl erhaltene. Siedepunkt zwischen 95 und 97° spec. Gew. bei 19°5 0,7026 Formel C_7H_{14}. Ebenso entspricht das essigsaure Heptyl dem früher beschriebenen vollkommen, und auch der daraus auf dieselbe Weise dargestellte Alkohol gleicht dem mittels Aethyl-Amyl dargestellten Heptylalkohol.

4. *Heptylwasserstoff aus Steinöl.* Dieser Kohlenwasserstoff siedet nach des Verf. früheren Versuchen (*Centralbl. 1863. S. 287*) bei 98—99°, während Pelouze und Cahours (*Centralbl. 1863. S. 632*) dafür angeben. Neuerdings liess der Verf. durch H. Wright Steinöl, das unter 100° siedete und aus welchem der bei 98° siedende Kohlenwasserstoff zum grossen Theile schon abgeschieden worden, wiederholt mit einem Gemische von Schwefelsäure und Salpetersäure behandeln und über Natrium fractionirt destilliren. Während längerer Zeit destillirte die grösste Fraction zwischen 95 und 100°, wobei jedoch immer eine kleine Menge über 100° siedender Flüssigkeit zurückblieb. Als kein solcher Rückstand mehr beobachtet wurde, ward die Destillation so lange fortgesetzt bis keine weitere Erniedrigung des Siedepunkts stattfand und so zuletzt die grösste Menge mit dem Siedepunkte 90—92° erhalten. Die Analyse sowohl als die dampfdichte Bestimmung ergab die Formel C_7H_{16}. Spec. Gew. bei 0° 0,7259, bei 15° 0,7148, bei 32° 0,6999, bei 48° 0,6867; dasselbe ist demnach nicht verschieden von dem des bei 98° siedenden Kohlenwasserstoffs, welches der Verf. bei 15°5 zu 0,7149 fand. Es gelang nicht dasselbe weiter zu erniedrigen, während doch Pelouze und Cahours für ihren Kohlenwasserstoff die viel niedrigere Zahl 0,6995 bei 15° angeben. Es scheint hierdurch die Ansicht Warrens eine Bestätigung zu finden, nach welcher im Steinöle zwei Reihen von Kohlenwasserstoffen vorhanden sind, deren isomere Glieder einen Unterschied von ungefähr 7° in den Siedepunkten zeigen.

Die Derivate des bei 98° siedenden Kohlenwasserstoffes zeigen in

---

* Hierbei bildet sich noch ein anderer von dem Verf. nicht genauer studirter Kohlenwasserstoff, der bei 41—42° schmilzt, bei 283—285° destillirt und wahrscheinlich die Formel $C_{16}H_{34}$ besitzt, also mit dem Cetën isomer ist.

ihren Eigenschaften grosse Uebereinstimmung mit den oben beschriebenen Heptylverbindungen, besitzen jedoch ein viel höheres spec. Gew., welches jedenfalls blos zu geringem Theile etwaigen Beimischungen zugeschrieben werden kann.

Bestimmt verschieden sind hiernach, wie aus folgender Tabelle deutlich sichtbar ist, Aethyl-Amyl und der Kohlenwasserstoff aus Azelainsäure:

Formel		Heptylverbindungen aus Steinöl	Azelainsäure	Aethyl-Amyl	Methyl-Hexyl
C_7H_{16}	Siedep.	98° (91°)	100,5°	90,5	90°
	Sp. Gew.	0,7149 b. 15,5°	0,6840 b. 20,5°	0,6819 b. 18,5°	0,6789 b. 19°
C_7H_{14}	Siedep.	96°	96°	94°	—
	Sp. Gew.	0,7383 b. 17,5°	0,7026 b. 19,5°	0,7060 b. 12,5°	
$C_4H_{15}Cl$	Siedep.	149°	152°	147°	—
	Sp. Gew.	0,8965 b. 19°	0,8737 b. 18,5°	0,8780 b. 18,5°	
$C_7H_{16}O$	Siedep.	164,5°	165,5° ?	164°	—
	Sp. Gew.	0,8179 b. 16°	0,8286 b. 19,5°	0,8291 b. 18,5°	
$C_7H_{15}O$	Siedep.	180°	181°	179°	—
	Sp. Gew.	0,8868 b. 19°	0,8605 b. 16°	0,8707 b. 16,5°	

Die vom Verf. beabsichtigte Untersuchung der Kohlenwasserstoffe C_6H_{14} war nicht ausführbar, weil demselben weder Butyalkohol zu Darstellung von Aethyl-Butyl zu Gebote stand, noch es gelang Methyl-Amyl zu erhalten. Erhitzt man nämlich ein Gemisch von Iodmethyl mit Natrium, so überzieht sich letzteres langsam mit einer harten Schicht von Iodnatrium und alle Einwirkung hört auf. Auch als dieser Versuch mit verschiedenen Modificationen wiederholt wurde, gelang es dem Verf. nicht eine Spur des gewünschten gemischten Alkoholradicals zu erhalten. (*Ann. d. Ch. u. Pharm. Bd. 136. 3. Hft. S. 257. Decbr. 1865.*)

Ueber die Hydantoïnsäure und das Allantoin,

von A. Baeyer.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Allantoïn hat Rheineck (*Centralbl. 1865. S. 487*) einen Körper, den er Glykoluril nennt, dargestellt. Der Verf. macht nur darauf aufmerksam, dass Rheineck dabei die nahen Beziehungen übersehen habe, welche zwischen der Einwirkung von diesem Reagens und von Iodwasserstoffsäure auf Allantoïn stattfinden. Der einzige Unterschied besteht nämlich darin, dass beim Behandeln mit Natriumamalgam der Harnstoff mit dem Hydantoïn verbunden bleibt, mit Iodwasserstoff dagegen davon abgespalten wird:

Mit Natriumamalgam $\underset{\text{Allantoïn}}{N_4C_4O_3H_6} + H_2 = \underset{\text{Glykoluril}}{N_4C_4O_2H_6} + H_2O$

Mit Iodwasserstoff $\underset{\text{Allantoïn}}{N_4C_4O_3H_6} + H_2 = \underset{\text{Hydantoïn}}{N_2C_3O_2H_4} + \underset{\text{Harnstoff.}}{N_2CO H_4}$

Der Austritt von Harnstoff bei letzterer Reaction ist sehr natürlich, da das Glykoluril mit Säuren gekocht in Harnstoff und Hydan-

toïn zerfällt, wovon sich der Verf. überzeugte, indem er Glykoluril mit Salzsäure kochte.

Auch das Entstehen von Hydantoïnsäure aus Glykoluril durch Kochen mit Barytwasser ist leicht verständlich. Es spaltet sich dabei das Glykoluril in Harnstoff und Hydantoïn und das letztere nimmt sofort ein Al. Wasser auf. Diese Hydantoïnsäure ist, wie Herzog (vergl. den folgenden Artikel) gefunden hat, vollkommen mit der vom Verf. aus Hydantoïn erhaltenen identisch.

Das Glykoluril ist unzweifelhaft ein Glykolyl-Abkömmling des Dicyandiamidins (der zwischen Harnstoff und Cyanamid intermediären Verbindung $N_4C_2OH_6$) wie auch Rheineck annimmt, während das Allantoïn analog zusammengesetzte Oxyglykolyl-Dicyandiamidin ist:

$$N_4\begin{cases}C\\CO\\C_2H_2O\\H_4O\end{cases} = \text{Glykoluril}\quad N_4\begin{cases}C\\CO\\C_2H(HO)O\\H_4\end{cases} = \text{Allantoïn}$$

und nicht $N_4\begin{cases}(CO)_2\\C_2HO\\H_5\end{cases}$ wie der Verf. früher angenommen hat, da es viel wahrscheinlicher ist, dass das Natrium die Glyoxyl- zur Glykolylgruppe reducirt, als dass es eine Harnstoffverbindung in einem Abkömmling des Dicyandiamins verwandeln sollte. (*Ann. der Ch. u. Pharm. Bd. 136. S. 276. Decbr. 1865.*)

Ueber die Hydantoïnsäure,

von Georg Herzog.

Die Hydantoïnsäure stellte der Verf. nach der Methode von Baeyer (*Centralbl. 1864. S. 936*) aus dem Hydantoïn durch Kochen mit überschüssigem Barytwasser dar. Aus der Lösung fällt man den überschüssigen Baryt mit Kohlensäure und concentrirt dann das Filtrat bis zur Syrupsconsistenz im Wasserbade, worauf man das hydantoïnsaure Barium mit Alkohol fällt. Wenn die Lösung nicht genügend concentrirt ist, bekommt man das Salz nicht in weissen zusammenballenden Flocken, sondern als schmierige Masse, die jedoch beim Rühren mit Alkohol, nach dem Decantiren der überstehenden Flüssigkeit, immer zäher wird und dann ebenfalls erstarrt. Die wässrige Lösung dieses Bariumsalzes giebt mit Schwefelsäure genau zersetzt und eingedampft eine Krystallisation der Säure, die nach ein oder mehrmaligem Umkrystallisiren vollkommen rein und weiss erscheint. Auch kann man sich behufs dieser Entfärbung passend der Thierkohle bedienen.

Die Krystalle der Hydantoïnsäure, oft $^1/_2$ Zoll lang, sind nach Prof. Rammelsburg's Untersuchung zwei- und eingliederig, farblos, durchsichtig, meist unsymmetrisch gebildet und besitzen eine schöne Spaltbarkeit. Bei 110° verliert die im Vacuum getrocknete Säure kein Wasser, ihre Formel ist $N_2C_3H_6O_3$, wie schon Baeyer gefunden hat.

Die Salze der Hydantoïnsäure sind alle bis auf das Silbersalz leicht löslich und krystallisiren nur zum Theil, die nicht krystallisirenden trocknen zu einer festen gummiartigen Masse.

Hydantoïnsaures Kalium $N_2C_3H_5KaO_3$, erhalten durch genaue Sättigung der Säurelösung mit kohlensaurem Kalium und Eindampfen. Schön ausgebildete Säulen und Rhomboëder. — *Hydantoïnsaures Natrium* $N_2C_3H_5NaO_3 + 2$ aq wie das Kaliumsalz erhalten. Weisse, seidenglänzende, sehr leicht lösliche Nadeln, bei 130° verlieren sie noch kein Wasser. — *Hydantoïnsaures Ammonium* $N_2C_3H_5(NH_4)O_3 + 2$ aq krystallisirt in grossen nur an dem einen Ende ausgebildeten augitartigen Krystallen, die jedoch bald ein porcellanartiges Ansehen gewinnen und Ammoniak verlieren. — Das *Anilinsalz* wird durch Erwärmen einer wässrigen Säurelösung mit Anilin und Abdampfen erhalten. Nadelförmige, dem Kaliumsalz sehr ähnliche Krystalle, die an der Luft so leicht Anilin verlieren, dass keine Analyse möglich war. — *Magnesiumsalz*, äusserst leicht lösliche, gummiartige Masse, ebenso das *Bariumsalz*. Das *Silbersalz*, das schwerlöslichste, krystallisirt in ganz kleinen Blättchen, die sich am Lichte sehr leicht schwärzen. Es wird durch Lösen von kohlensaurem Silber in der Säure, oder durch Wechselzersetzung des hydantoïnsauren Natriums mit salpetersaurem Silber dargestellt — das *Bleisalz* $N_2C_3H_5PbO_3 +$ aq krystallisirt in weissen, seidenglänzenden, zu Warzen vereinigten Nädelchen. In 90 procentigem Alkohol unlöslich, in kaltem Wasser leicht löslich. Bei 120° verliert das Salz 1 aq. — Das *Kupfer-* und *Mangansalz* sind gummiartige Massen, ersteres hellgrün, letzteres farblos.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass Rheineck's Glykolursäure (*Centralbl. 1865. S. 488*) identisch ist mit der Hydantoïnsäre.

(*Ann. d. Ch. u. Pharm. Bd. 136. S. 278. Decbr. 1865.*)

Die Destillationsproducte des milchsauren Kalks,

von A. Claus.

Von der Voraussetzung ausgehend, dass die Milchsäure das Radical Oxyäthyl $C_4H_5O_2$ enthalte, suchte der Verf. folgende Gleichung zu realisiren:

$$\left(C_4\begin{Bmatrix}H_4\\HO_2\end{Bmatrix}\right)\begin{matrix}C_2O_2\\Ca\end{matrix}\Big\}O_2 = 2\,CaOC_2O_4 + C_4\begin{Bmatrix}H_4\\HO_2\end{Bmatrix}C_2O_2$$

Jedoch gelang es ihm nicht in den Producten dieses „Dioxäthyl-Aceton" zu entdecken. Dieselben bestehen hauptsächlich aus Wasser und einem dunkelbraunen, widrig riechendem Oele, während gleichzeitig sich viel uncondensirbare Gase entwickeln. Das wässrige Destillat besitzt eine ziemlich stark saure Reaction und enthält Acrylsäure.

Das Oel wurde der fractionirten Destillation unterworfen, wobei

es etwa bei 75° zu sieden anfängt und bei 210° überdestillirt ist, ohne dass der Siedepunkt auch nur kurze Zeit einmal constant würde. Bei fortgesetztem Erhitzen giebt der Rückstand unter Zersetzung braune Dämpfe aus und gesteht beim Erkalten zu einem dicken, kaum beweglichen harzartigen Syrup, der in Aether leicht, in Alkohol schwierig und in Kalilauge theilweise löslich ist, während die grössere Masse als fast festes Harz ungelöst bleibt. Aus der alkalischen Lösung scheiden Säuren ein Oel aus, was seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung nach aus Carbolsäure besteht.

Aus dem zwischen 75 und 210° übergegangenen Oel lässt sich durch Schütteln mit Kalilauge noch mehr Carbolsäure ausziehen. Dieses so gereinigte Oel destillirt zwischen 75 und 120° blos in geringen Mengen. Die höheren Destillate wurden von 15 zu 15° gesondert aufgefangen und zeigten sich um so gelber gefärbt, je höher ihr Siedepunkt lag. Diese Färbung liess sich auch durch wiederholte Rectification nicht entfernen, vielmehr nahm dieselbe selbst in geschlossenen Gefässen mehr und mehr zu.

Die niederer siedenden Theile besitzen einen feinen ätherartigen Geruch, der mit steigendem Siedepunkte nach und nach verschwindet, und einen brennenden Geschmack. Der Verf. hat 5 Fractionen analysirt und gefunden, dass in allen das Verhältniss von Kohlenstoff zum Wasserstoff das nämliche ist, und dass mit steigendem Siedepunkte der Sauerstoffgehalt abnimmt. Den gefundenen Werthen nach könnte man einen Kohlenwasserstoff von der Formel C_6H_5 oder aber auch von der Formel C_4H_3 ableiten. Letztere Annahme hat sogar noch mehr Wahrscheinlichkeit für sich, wenn man die Bildung des eingangs erwähnten Oxyäthylacetons annimmt. Letzteres würde nämlich bei seiner Zersetzung Kohlenoxyd geben, während das Oxäthyl zugleich sich weiter in 2 At. Wasser und Acetyl zerlegte.

Da die niederer siedenden, also sauerstoffreicheren Producte von conc. Schwefelsäure bei weitem leichter angegriffen wurden, als die von höherem Siedepunkte, so hoffte der Verf. auf diese Weise die sauerstoffhaltigen Producte zerstören und den Kohlenwasserstoff wenigstens annähernd rein erhalten zu können. Das auf diese Weise dargestellte Oel, von angenehmem pfeffermünzähnlichem Geruche, war indess sauerstoffhaltig und gab keine zufriedenstellenden Resultate.

Somit sind also die Producte der trockenen Destillation des milchsauren Kalks: Wasser, Akrylsäure, das beschriebene Oel, Harz und gasförmige Producte, die wahrscheinlich aus Kohlenoxyd, Kohlensäure und mitgerissenen Dämpfen des Kohlenwasserstoffes bestehen. Metaceton konnte nicht aufgefunden werden. Ob diese Producte von einer secundären Zersetzung herrühren, und ob es wirklich gelingen wird Oxyäthylaceton zu erhalten, darüber verspricht der Verf. in Kurzem Weiteres mitzutheilen. (*Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 136. 3 Hft. S. 287. Decbr. 1865.*)

Vorkommen von gediegen Blei in den Eisen- und Manganerzlagerstätten von Pajsberg in Wermland (Schweden),

von L. J. Igelström.

Bei Pajsberg bauen 10 Gruben auf Eisen- und Manganerzlagern in krystallinischem Dolomit. Die beiderlei Erze sind der Art gemengt, dass jedes für sich gewonnen werden kann, das Eisenerz zur Herstellung von Eisen, das Manganerz dagegen als Zuschlag beim Eisenschmelzen in Hohöfen, um ein gutes manganhaltiges Eisen zu erhalten.

Die Eisenerze Pajsbergs bestehen theils aus Magneteisenstein, theils aus körnigem Eisenglanze, in Schweden gewöhnlich Blutstein genannt. Diese beiden Erze sind in der Regel ohne erkennbare Ordnung mit einander gemengt, wobei jedoch der Eisenglanz vorzuherrschen scheint.

Das Manganerz ist Hausmannit, welchen man hier erst vor drei Jahren entdeckt hat. Derselbe gleicht ganz dem in Deutschland bekannten, und Verf. hat sich durch mehrere Analysen vollkommen überzeugt, dass es wirklich Hausmannit ist. Der grossblätterige krystallinische Hausmannit von Nordmark in Wermland besteht nach seiner Analyse aus 71,27 Manganoxyd und 28,63 Manganoxydul. Verf. hat dieses Mineral bis jetzt aber erst an 4 Stellen in Schweden gefunden, nämlich: bei Pajsberg (massenhaft), bei Nordmark, bei Långbar und im Kirchspiele Grythyttan. An allen diesen Orten ist das geologische Vorkommen ein übereinstimmendes. Es findet sich im krystallinischen Dolomit ($\dot{C}a\ddot{C},\dot{M}g\ddot{C}$). Der Dolomit scheint demnach hier eine wesentliche Bedingung für das Vorkommen des Hausmannits zu sein, und man würde in anderen Gesteinen vergeblich danach suchen.

Der Hausmannit findet sich im Dolomit theils in zerstreuten Körnern, die einen fast wesentlichen Antheil an der Zusammensetzung des Gesteins nehmen, theils in körnigen Concretionen, welche selbständig als Erze gewonnen werden können. In dieser Form ist er bisher von Bergleuten oft mit Eisenerzen verwechselt worden. Die ausgebrochenen Massen enthalten 80 bis 90 p. c. davon und nur der Rest ist noch beigemengter Dolomit.

Diese hausmannitreichen Dolomite bilden in Schweden mächtige Lager zwischen den eisenerzführenden Gesteinen, welche hier *Hälleflinta* genannt werden. Dieselben sind 20 bis über 100 Lachter mächtig und erreichen eine Längenausdehnung von einer halben geographischen Meile. In diesen Mangandolomiten bildet dann der Hausmannit, gemengt mit Blutstein und Magneteisenstein, besondere Lager von 6 bis 19 Fuss Mächtigkeit und bis 200 Fuss Länge. Auch die oben erwähnten Hausmannitkörner sind nicht überall im Dolomit vorhanden, sondern nur fleck- oder zonenweise innerhalb des ganzen Schichtencomplexes, während die Erzlager durch Saalbänder oder „skölar" von der Hauptmasse getrennt sind.

Noch ist zu erwähnen, dass der Hausmannit zuweilen auch ohne

Eisenerz vorkommt, oder dass nur sehr wenig des letzteren vorhanden ist. Mit dem Hausmannit kommt aber im Dolomit, z. B. bei Nordmark, zuweilen auch Braunit in besonderen Adern, Gängen oder Lagen vor.

Diese allgemeinen Bemerkungen hält der Verf. für nöthig, weil das gediegene Blei nur mit dem Hausmannit zusammen vorkommt, also die Hauptursache für die Bildung desselben im Hausmannit zu suchen ist. Das ist um so einleuchtender, wenn man bedenkt, dass das gediegene Kupfer in Nordmark ebenfalls an den Hausmannit gebunden und das Vorkommen beider gediegenen Metalle hier ein durchaus übereinstimmendes ist.

Bei Pajsberg findet sich das gediegene Blei nur innerhalb der Eisen- und Manganerzlager,* nicht ausserhalb derselben. Es hat allerlei Spalten, Klüfte und andere Hohlräume des Lagers erfüllt, auch solche, die den krystallisirten Rhodonit (Pajsbergit) durchziehen.

Da die Spalten und Risse, in denen das gediegene Blei vorkommt, zuweilen äusserst fein sind, so kann man nur annehmen, dass es in Gasform oder als wässrige Lösung eingedrungen sei. Dem Verf. ist es sogar schwer begreiflich, wie Wasser die höchst feinen Risse durchdringen konnte, namentlich diejenigen, welche den Rhodonit durchziehen. Weit leichter ist diese Vorstellung für die weiteren Spalten und Höhlungen, deren Dicke zuweilen einige Linien beträgt.

Das gediegene Blei kommt bei Pajsberg fast in allen Erzlagern vor und man kann daher nur sagen, es ist an diese gebunden. Es erfüllt Spalten und Risse der Manganerze, der Eisenerze, der Gemenge von Schwerspath, Rhodonit und Granat, des Pyrochroits, des Serpentins, des bleioxydhaltigen Manganoxydsilicates und des Dolomites, aber nur in den Erzlagern.

Dasselbe bildet dünne Häutchen oder Anflüge, dünne stanniolähnliche Blättchen oder dickere Bleche, bis über $^1/_4$ Zoll stark; es zeigt sich zackig, drathartig und kugelig gestaltet, stänglich oder wie eine galvanische Verbleiung auf Pajsbergitkrystallen. Gewöhnlich ist es sehr blank, wie frisch bearbeitetes Metall, sehr weich und zähe, so dass es mit dem Fingernagel geritzt werden kann. Dickere Bleche desselben sind zuweilen an der Oberfläche etwas oxydirt, in kohlensaures Bleioxyd, Bleispath oder rothe Mennige umgewandelt. Nach des Verf.'s Analyse und nach einer anderen von NORDENSKJÖLD ist es sehr rein, kann höchstens 2 p. c. Verunreinigung enthalten.

Wie schon bemerkt, kommt das gediegene Kupfer bei Nordmark ganz auf dieselbe Weise vor, wie das Blei bei Pajsberg; es bildet aber Bleche und Dräthe bis zu 900 Gramm schwer, während man bei Pajsberg höchstens 50 Gramm zusammenhängendes Blei gefunden hat. Bemerkenswerth erscheint es, dass auch bei Nordmark so zu sagen galvanische Wirkungen erkennbar sind; so findet man z. B. den unter dem erzführenden Kalksteine vorhanden gewesenen Glimmer oft so schön verkupfert, als sei das künstlich geschehen.

---

* Auch bei Långbar fand man vergangenes Jahr gediegen Blei in hausmannithrendem Dolomit.

Anlangend eine Erklärung für die Bildung des gediegenen Bleies bei Pajsberg, so hält es Verf. für sehr schwierig, dieselbe auf alle Einzelheiten auszudehnen. So viel scheint jedoch sicher, dass der Hausmannit die eigentliche und erste Ursache derselben war. Das Manganoxydoxydul oder auch die Manganoxydulsalze haben reducirend gewirkt. Da der Verf. aber, wiewohl selten, bei Pajsberg auch Erdpech gefunden hat, so könnte dieses ebenfalls reducirend gewirkt haben. Das Material für die Bleiablagerung rührt möglicherweise von Bleiglanz her; es ist dieser allerdings bei Pajsberg sehr selten, aber er kommt doch vor.

Die übrigen Mineralien, welche bei Pajsberg gefunden wurden, sind folgende: Pyrochroit ($\dot{M}n\dot{H}$), Monimolith ($\dot{P}b_3\ddot{\ddot{S}}b$), Tephroit; Hydrotephroit ($\dot{M}n_3\ddot{\ddot{S}}i + \dot{H}$), Manganspath, Schwerspath, Chondroarsenit ($2\dot{M}n_3\ddot{\ddot{A}}s + 5\dot{H}$), schwarzes und braunes Manganoxydsilicat (Mangankiesel), Erdpech, gelber Granat, Chlorit, Arragonit, schwarzer und gelber Serpentin. (*Berg- u. Hüttenmänn. Zeit. 1866. S. 22. Januar.*)

Ueber einen neuen viersäurigen Alkohol, Naphtenalkohol,

von Dr. Robert Neuhoff.

Wenn man zu Naphtalin nach der Methode von Curius (vergl. (*Centralbl. 1863. S. 787*) Unterchlorigsäurehydrat hinzu addirt, so erhält man einen Körper, das *Naphtendichlorhydrin*, der den Ausgangspunkt zur Darstellung des Alkohols bildet. Das Naphtendichlorhydrin ist ein hellgelb gefärbter, in deutlich ausgebildeten Prismen krystallisirender Körper, der in gelinder Wärme zur öligen Flüssigkeit schmilzt, in höherer Temperatur sich zersetzt und an der Luft sich rasch bräunt. Seine Formel ist $\begin{matrix} C_{10}H_8 \\ H_2 \end{matrix}\Big\}\begin{matrix} O_2 \\ C_2 \end{matrix}$ und seine Entstehungsgleichung:

$$C_{10}H_8 + \left(\begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix}\Big\}O\right)^2 = \begin{matrix} C_{10}H_8{}^{IV} \\ H_2 \end{matrix}\Big\}\begin{matrix} O_2 \\ Cl_2 \end{matrix}$$

Im Wasser nur wenig löslich, löst es sich leicht in Alkohol und Aether. Durch Alkalien tritt folgende Zersetzung ein:

$$\begin{matrix} C_{10}H_8 \\ H_2 \end{matrix}\Big\}\begin{matrix} O_2 \\ Cl_2 \end{matrix} + \left(\begin{matrix} Ka \\ H \end{matrix}\Big\}O\right)^2 = \left(KaCl\right)^2 + \begin{matrix} C_{10}H_8 \\ H_4 \end{matrix}\Big\}O_4$$

Zur Ausführung dieser Gleichung behandelt man das Dichlorhydrin (1 Mol.) in alkoholisch-wässriger Lösung einige Stunden lang in gelinder Wärme mit Kalihydrat (3—4 Mol.). Nach beendigter Zersetzung verdünnt man mit dem mehrfachen Volum Wasser, filtrirt wenn nöthig, säuert mit Salzsäure an, sättigt die Lösung mit Kochsalz und entzieht ihr den Alkohol durch Schütteln mit Aether.

Da der Naphtenalkohol sich sehr rasch an der Luft bräunlich färbt, so konnte ihn der Verf. nicht ganz farblos erhalten, wenngleich er vielleicht farblos ist. Er krystallisirt in deutlich ausgebildeten Prismen,

schmilzt in gelinder Wärme und ist nicht unzersetzt destillirbar. In Wasser kaum, leicht in Alkohol und Aether löslich.

Die Verbindungen, welche durch Ersetzung von 4 Atom. Wasserstoff durch Metall entstehen, lassen sich schwer rein erhalten. Die Lösung des Naphtenalkohols in wässriger Kalilösung wird bald an der Luft dunkelbraun. Seine Lösung in Alkohol wird nicht direct, aber wohl nach Zusatz von wenig Ammoniak durch die Lösungen von Blei, Silber und anderen Metallsalzen gefällt, die Niederschläge färben sich bald an der Luft. Der Bleiniederschlag zieht schnell Kohlensäure an und ist bei 100° getrocknet $\left.\begin{matrix}C_{10}H_8\\Pb_2\end{matrix}\right\}O_4$. Salzsäure scheidet daraus den Alkohol unverändert ab.

Durch Auflösen des Alkohols in mindestens dem Vierfachen der berechneten Menge Schwefelsäure und durch Neutralisation mit kohlensaurem Barium, Calium oder Blei erhält man leicht lösliche Salze eines sauren Aethers der Schwefelsäure, deren Lösungen sich beim Abdampfen oder Rehen intensiv und schön gelbroth färben und sich zersetzen. Die Salze sind daher nur äusserst schwierig in reinem Zustande zu erhalten und der Verf. hat daher blos das Calciumsalz untersucht. Es stellt schwach gefärbte, büschelförmig vereinigte Prismen dar, und seine Analyse stimmte annähernd mit der Formel $\left.\begin{matrix}(SO_2)^2\\C_{10}H_8, H_2Ca_2\end{matrix}\right\}O_6$.

Essigsäure — oder andere ätherartige Verbindungen des Naphtenalkohols konnte der Verf. nicht erhalten, hofft dieselben jedoch auf einem anderen Wege aus dem Dichlorhydrin später leichter darstellen zu können.

Sehr verdünnte Salpetersäure oxydirt den Alkohol allmählig, es entsteht eine hellgelbe Flüssigkeit, die nach Entfernung aller Salpetersäure durch öfteres Abdampfen mit Wasser eine schwach gelb gefärbte, in Prismen krystallisirende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Säure liefert. Ihre Formel ist $C_{10}H_8O_6$, und der Verf. nennt sie *Naphtoxalsäure*, da sie zum Naphtenalkohol in derselben Beziehung steht, wie die Oxalsäure zum Aethylenalkohol.

Diese Säure ist sehr beständig, sie sublimirt über 100° in sehr schönen glänzenden Krystallen, die monoklinoedrische Säulen mit basischen Pinakoiden sind. Analysirt wurde nur das amorphe, hellgelbe, schwer in kaltem Wasser lösliche Silbersalz $= \left.\begin{matrix}C_{10}H_4O_2\\H_2Ag_2\end{matrix}\right\}O_4$. Das Bleisalz ist gleichfalls amorph, das Barium — sowie das Ammoniumsalz ist in Wasser nicht löslich und krystallisirt.

Erhitzt man Naphtenalkohol oder das Dichlorhydrin desselben mit einer concentrirten Lösung von Iodwasserstoff längere Zeit in zugeschmolzenen Röhren über 100°, so bildet sich eine dünnflüssige Substanz, die nach dem Destilliren und Reinigen eine Lösung von Naphtalin in einem zweiten Körper, wahrscheinlich einem Kohlenwasserstoff darstellt. Der Verf. hat letzteren wegen Mangel an Material noch nicht rein erhalten können, glaubt jedoch aus dem Geruche

der Substanz und ihrer flüchtigen Nitroverbindung auf Cymol $C_{10}H_{14}$ schliessen zu dürfen, dessen Entstehung sich aus der Gleichung

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_8\\H_4\end{matrix}\right\}O_4 + (HI)_{10} = I_{10} + (H_2O)_4 + C_{10}H_{14}$$

erklärt. (*Ann. d. Ch. u. Pharm. Bd. 136. 3. Hft. S. 342. Decbr. 1865.*)

Kleine Mittheilungen.

Ueber chlorsaures Natron, von Hermann Jäger. Unter den Vorschriften, welche über die Bereitung von chlorsaurem Natron existiren, wählte ich die Methode mit krystallisirter Weinsäure, Soda und chlorsaurem Kali. Ich fand jedoch, dass das von F. L. Winckler angegebene Mischungsverhältniss 19½ Weinsäure : 18½ Soda : 16 chlors. Kali nicht ganz entsprechend ist; denn trotz verschiedener Filtrationen treten noch immer kleine Mengen von auskrystallisirendem Weinsteine hinderlich auf. Ich nahm gleiche Theile genannter Chemikalien, löste diese in kochendem destillirten Wasser auf, filtrirte, nachdem die Flüssigkeit war, vom ausgeschiedenen Weinsteine ab und verdampfte das Filtrat vollständig zur Trockne. Indem ich nun wenig Wasser zur Lösung verwandte, liess ich die Flüssigkeit bei öfterem Auspumpen 8 Tage im Vacuum stehen und erhielt also ganz reine wunderschöne Krystalle von chlorsaurem Natron, nämlich Würfel, woran die abwechselnden Ecken durch Tetraëder abgestumpft waren, neben welchen noch einseitige Abstumpfungsflächen der Würfelkanten durch Pyritoëder auftraten. Auch kam stellenweise in den schief abgestumpften Würfelkanten noch eine zweite Fläche vor, diese gehörte jedoh dem Granatoëder an. Fast durchgängig war die Seite der Würfel $^3/_8$—$^1/_2$ Zoll lang. Die Krystalle befinden sich jetzt in der akademischen Mineralien-Sammlung in Tübingen. *(Or.)*

Ueber zwei neue Alkaloide aus Aconitum lycoctonum, von F. Hübschmann. Der Verf. nennt dieselben *Acolyctin* und *Lycoctonin*. Ersteres ist ein weissliches, in Wasser und Weingeist lösliches, in Aether unlösliches Pulver. Letzteres wurde in Krystallen erhalten, die in Alkohol leicht löslich und wenig löslich in Wasser und Aether waren. Beide schmecken bitter und sind entschieden basischer Natur. *(Wittstein's Vierteljahrschr. Bd. 15. 1. Heft. S. 22. 1866.)*

Darstellung von reiner Aetzkali- und Aetznatronlauge, von Dr. Gräger. Da man die ätzende Lauge nicht gut durch Papier filtriren kann, ohne dass sie eine mehr oder weniger dunkelgelbe Farbe annähme, so bedient sich der Verf. eines Filters, das aus Marmor besteht, indem er in die Oeffnung eines Glastrichters zunächst einige Stückchen groben Marmor und auf diese feineres Pulver desselben Materials bringt. *(Journ. f. prakt. Chem. Bd. 96. 2. u. 3. Heft. S. 168.)*

Die Ursache der allmäligen Gewichtsabnahme der Platintiegel beim Glühen sucht C. Wittstein in einem nicht unbedeutenden Gehalte an Osmium, den er im verarbeiteten Platin gefunden hat. Dass diese Gewichtsabnahme immer nur eine sehr unbedeutende ist, liegt offenbar in der compacten Beschaffenheit des Metalls, dessen Osmium blos an der Oberfläche, wo es dem oxydirenden Einflusse der Luft unterliegt, entweichen kann. *(Wittstein's Vierteljahresschrift. Bd. 15. 1. Heft. S. 14.)*

Zur Kenntniss der Melilotsäure, von Prof. Zwenger. Die frühere Vermuthung des Verf.'s, dass Melilotsäure mit Hydrocumarsäure identisch sein möchte *(Centralbl. 1863. S. 807)*, ist jetzt bestätigt worden dadurch, dass es ihm gelungen ist, die Säure durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Cumarinsäure künstlich darzustellen. Näheres soll nachfolgen. *(Ann. der Ch. u. Pharm. Bd. 136. S. 256. Novbr. 1865.)*

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

ANZEIGER.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Bei **Otto Wigand**, Verlagsbuchhändler in Leipzig ist soeben erschienen und in allen Buchhandlungen zu haben:

Die

chemische Technologie

nach dem gegenwärtigen Standpunkte der Theorie und Praxis der Gewerbe

als Leitfaden bei Vorlesungen

an Universitäten, technischen Lehranstalten, sowie zum Selbstunterricht.

Von Prof. Dr. **Johannes Rudolf Wagner**

Sechste abermals gänzlich vermehrte und verbesserte Auflage.

Mit **370** Holzschnitten.

Lex. 8. 1866. 3 Thlr.

Verlag von C. G. Kunze's Nachfolger in Mainz.

Marquart, Clamor, Lehrbuch der praktischen und theoretischen Pharmacie, mit besonderer Rücksicht auf angehende Apotheker und Aerzte. Zweite Auflage, bearbeitet von Prof. Dr. *Ernst Hallier* und Prof. Dr. *Herm. Ludwig* in Jena. 3 Bde. Lex.-8. geh. 1866. Preis 9 Thlr. 15 Sgr.

Das Werk ist von den hervorragendsten sachverständigen Männern aufs Günstigste beurtheilt.

Der Verleger erhielt kürzlich ausser vielen anderen auch ein Schreiben, wovon nachstehend der Abschnitt folgt, welcher von „Marquart's Lehrbuch" handelt:

„Ich halte das vorzügliche Werk für das beste und vollständigste Lehrbuch der Pharmacie, welches unsere Literatur aufzuweisen hat. Beide Verfasser haben es meisterhaft verstanden, Wissenschaft und Praxis, die beide für den Apotheker gleich unentbehrlich sind, miteinander zu vereinigen und den jungen Pharmaceuten gründlich in das Wesen seines Berufslebens einzuführen, theils durch die gediegenen wissenschaftlichen Belehrungen aus den Gebieten der Chemie, Physik, Botanik, Pharmakognosie, Zoologie und Mineralogie, theils durch die sachkundigen praktischen Erörterungen und Winke über die Einrichtung einer Apotheke, Ausführung der verschiedenen pharmaceutisch chemischen Präparate, Bereitung der Extracte, Tincturen, Pflaster etc. etc. Auch den studirenden Pharmaceuten, besitzenden Apothekern, den Medicinern, welche sich mit der Pharmacie näher vertraut machen wollen und den Bezirksärsten kann das Werk, allen Anforderungen der Gegenwart entsprechend, warm empfohlen werden. Druck und Papier harmoniren mit dem Inhalte."

Prof. Dr. Heinrich Hirzel in Leipzig.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Hiersu eine Beilage: **Preisermässigung früherer Jahrgänge des chemischen Centralblatts** betreffend.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 6. Neue Folge. 11. Jahrg. 7. Februar 1866.

Inhalt. Ueber die Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzoylwasserstoff in ätherischer Lösung, von A. Claus. — Untersuchungen über Zucker und zuckerähnliche Körper, von Carius. — Ueber ein neues Homologes der Benzoësäure, von Carius. — Ueber Toluolabkömmlinge, von E. Glinzer und Rud. Fittig. — Gleichzeitige Einwirkung des Lichtes und von Sauerstoffsalzen auf das violette Silberchlorür, ein Mittel für die Photographie, die natürlichen Farben auf Papier zu erhalten, von Poitevin. — Literarische Neuigkeiten.

Ueber die Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzoylwasserstoff in ätherischer Lösung,

von A. Claus.

Nach Church erhält man durch die Reaction von Natriumamalgam auf in Steinölnaphta gelöstes Bittermandelöl einen Körper von der empirischen Formel $C_{14}H_6O_2Na$, der in Berührung mit Wasser in Benzylalkohol, Benzoylwasserstoff und Natronhydrat zerfällt (vergl. (*Centralbl. 1864. S. 785*). Der Verf. kann diese Beobachtungen bestätigen mit dem Unterschiede, dass er keinen oder nur ganz geringe Mengen Benzylalkohol erhielt. Statt der Seinölnaphta wandte der Verf. nicht entwässerten Aether an, in dessen fünf- bis sechsfachem Volumen er ein Volumen reines Bittermandelöl löste. Giebt man zu dieser Lösung einen Ueberschuss von teigartigem Natriumamalgam, so ist die Einwirkung sofort eine sehr energische, weshalb man für Abkühlung sorgen muss. Nach 8—10 Stunden ist die Reaction vollendet zu der ungefähr 3 Grm. Natrium auf eine Unze Benzoylwasserstoff genügt haben. Die beiden hauptsächlichen Producte sind einestheils ausgeschiedene Flocken, andererseits ein in Aether gelöst gebliebener Körper, eine dritte sehr angenehm riechende Substanz ist nur in ganz geringen Spuren anwesend. Man filtrirt ab, wäscht die Flocken mit Aether gut aus und löst sie in Wasser. Die Lösung zeigt stark alkalische Eigenschaften und enthält freies Natronhydrat. Verdünnte Schwefelsäure scheidet daraus einen käsigen Niederschlag ab, der aus

heissem Wasser umkrystallisirt in kleinen weissen Nädelchen erhalten wird, deren Analyse zu der Formel der *Benzoësäure* führt, freilich mit etwas zu hohem Kohlenstoffgehalte (gef. C 69,2 H 5,2; ber. C 68,8 H 4,9).

In ihren physikalischen Eigenschaften stimmt diese Säure jedoch nicht mit der Benzoësäure, sondern mit der Salylsäure KOLBE's und LAUTEMANN's (*Centralbl. 1860. S. 916*) überein. Da nun der Verf. seine Arbeit vor dem Erscheinen von REICHENBACH's und BEILSTEIN's Mittheilungen über die Natur der Salylsäure (*Centralbl. 1865. S. 177*) ausgeführt, so hat er gleichfalls eine genaue Vergleichung der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Benzoësäuren angestellt. Er verwandte dazu 1) aus Benzoëharz durch Sublimation, 2) aus Bittermandelöl durch Oxydation, 3) aus Hippursäure, 4) aus Cyanbenzoyl, bei einer andern Gelegenheit durch Zersetzen mit Salpetersäure und 5) bei der oben beschriebenen Reaction erhaltene Säure. Die drei ersten stimmten in Bezug auf Krystallisationsart hinlänglich überein und lösten sich in kochendem Wasser, ohne vorher zu schmelzen, wenn man nicht recht schnell und mit wenig Wasser erhitzte. Beim Erkalten schossen aus der klar bleibenden Lösung die schönen, charakteristischen Benzoësäurenadeln an. Ganz abweichend war das Verhalten von No. 5: Beim Auflösen schmolz, noch ehe das Wasser zum Sieden kam, regelmässig die ganze Masse zu einem klaren Oele, löste sich dann ziemlich rasch auf, und schon als die kochend heisse Lösung beim Filtriren in ein kaltes Gefäss gelangte, begann eine milchige Trübung einzutreten, die erst nach mehrstündigem Stehen verschwunden war, nachdem die Säure sich zu einem Krystallklumpen vereinigt hatte. Diese Krystalle erschienen unter dem Mikroskop vegetationsartig, vollkommen undurchsichtig, milchweiss und zeigten ganz abgerundete Contouren, so dass sie wie durch Erstarrung aus Oeltropfen entstanden schienen, und selbst nach 12maligem Umkrystallisiren waren die Formen immer genau dieselben.

Zwischen beiden Krystallisationsarten in der Mitte steht die der Benzoësäure von No. 4. Sie löst sich ohne zu schmelzen, beim Erkalten erscheint eine Trübung, aus der dann allmählig ganz schmale, spitze nicht durchsichtige Nädelchen hervorgehen, die in gewissen Fällen wohl Aehnlichkeit mit der zweiten Krystallisationsart haben, aber durch mehrmaliges Umkrystallisiren stets der gewöhnlichen Benzoësäure ähnlicher werden. Diese letzte Formenveränderung scheint durch die geringe Menge anhaftender Salpetersäure bedingt zu sein.

Die Salze aller dieser Säuren zeigten sowohl in Bezug auf den Krystallwassergehalt als in Bezug auf die Krystallform keinen wesentlichen Unterschied. Das von KOLBE und LAUTEMANN beschriebene saure Silbersalz (*Centralbl. 1860. S. 916*) konnte der Verf. mit keiner Säure erhalten. Die Löslichkeit der Säure von No. 5 war 1 auf 357 Theile Wasser bei 15°, die von No. 1 ergab 1 auf 561 bei derselben Temperatur. Durch Nitrirung wurden vollständig identische Producte erhalten. Es ist hiernach also wahrscheinlich, dass auch hier die physikalischen Eigenschaften der Benzoësäure durch die Gegenwart

geringer Mengen eines anderen Körpers verändert sind. Der Verf. glaubt, dass in diesem Falle die Ursache in der Anwesenheit einer geringen Menge des weiter unten zu beschreibenden indifferenten Körpers bleibt. Merkwürdig bleibt es aber, dass, wenn man eine so verunreinigte Benzoësäure mit Wasserdämpfen destillirt, man im Destillate die gewöhnlichen Benzoësäureformen erhält, trotzdem dass auch der indifferente Körper unverändert mit überdestillirt.

Der zweite bei der besprochenen Reaction aus Bittermandelöl gebildete Körper bleibt in Aether gelöst, nach dessen Verdunsten derselbe als dickflüssiges an der Luft bald zu Krystallen erstarrendes Oel zurückbleibt. Der hierbei bemerkbare feine, an Hyacinthen erinnernde Geruch rührt von einem dritten Körper her, der sich seiner geringen Menge wegen der Analyse entzog. Der feste, krystallinische Körper ist in Aether und Alkohol leicht löslich. Beim Kochen mit Wasser wird ein Theil gelöst, während der Rest zu einem gelblichen Oele schmilzt. Die kochende Lösung liefert beim Erkalten sehr verschiedene Krystallformen, theils glänzende, dünne Nadeln, theils prismatische Tafeln, so dass der Verf. verschiedene Substanzen unter den Händen zu haben glaubte. Dies ist indess nicht der Fall, alle diese Formen gehören demselben Körper an, und es hängt nur von verschiedenen Umständen, namentlich von der Temperatur ab, welche derselben sich bilden können. In gereinigtem Zustande ist der Körper weiss und vollkommen geruchlos, die Krystalle aus wässriger Lösung enthalten Krystallwasser, das unter dem Exsiccator über Schwefelsäure nicht entfernt werden kann, ohne dass sich zugleich von der Substanz selbst mit verflüchtigt, so dass man keine constanten Gewichte erhält. Der Verf. analysirte daher den aus Alkohol umkrystallisirten Körper, der wasserfrei ist, und berechnet für denselben die Formel $C_{14}H_7O_2$ (gef. C 78,4 H 6,6; ber. C 78,5, H 6,5).

Denselben Körper erhielt Herrmann durch nascirenden Wasserstoff aus Benzoesäure (*Centralbl. 1865. S. 451*) und auch das von Church dargestellte sogenannte *Dicresol* (*Centralbl. 1864. S. 785*) scheint damit identisch zu sein, obwohl die beiderseitigen Analysen nicht sonderlich stimmen. Die im reinen Zustande farblosen Nädelchen oder Blättchen der Substanz besitzen keinen Geruch, wohl aber einen bittern Geschmack. Ihre Lösung reagirt neutral. Kalilauge bewirkt selbst bei längerem Kochen keine Veränderung. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt eine Zersetzung, indem der Körper roth wird, eine Färbung, die jedoch bald wieder verschwindet. Uebergiesst man ihn mit wasserhaltiger Schwefelsäure (käufl. englische), so färbt sich diese grün, und diese Färbung geht nach mehreren Stunden in eine schmutzig graubraune über, wie sie sofort eintritt, wenn man den Körper mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt. Eine gepaarte Schwefelsäure konnte der Verf. dabei noch nicht nachweisen.

Mit concentrirter Salpetersäure erhält man einen gelben krystallisirten Nitrokörper, den der Verf. für Nitrobittermandelöl hält. Doch genügten die bis jetzt dargestellten Mengen nicht zu einer genaueren Untersuchung.

Der Schmelzpunkt liegt nach dem Verf. noch unter 100°, wobei er sich schon etwas zu verflüchtigen scheint. CHURCH fand dagegen 129°, HERRMANN 116°. Bei der Destillation sublimirt ein grosser Theil unzersetzt, ein anderer Theil zersetzt sich, wobei man deutlich den Geruch nach Bittermandelöl wahrnimmt. Bei der Destillation mit Kalk liefert er Benzol.

Der Verf. hat auch das homologe Glied aus der Cumylreihe erhalten, indem er Cuminol der gleichen Einwirkung von Natriumamalgam aussetzte. Es bildet sich cuminsaures Natron und neben Spuren eines äusserst fein nach Obst riechenden Oeles ein in Aether gelöster indifferenter Körper, der in Wasser fast ganz unlöslich ist. Aus Alkohol krystallisirt er in grossen atlasglänzenden Nadeln von der Zusammensetzung $C_{16}H_9O_2$ (gef. C. 79,1 H 7,65; ber. C 79,3, H 7,4). Mit der weiteren Untersuchung dieser Körper und ihrer chemischen Constitution ist der Verf. noch beschäftigt. (*Ann. der Ch. und Pharm. Bd. 137. Hft. 1. S. 92. Januar 1866.*)

Untersuchungen über Zucker und zuckerähnliche Körper,

von CARIUS.

Schreibt man den Traubenzucker oder ihm isomere Körper z. B. den Inosit als sechssäurigen Alkohol, so muss man darin das Radical $C_6H_6^{VI}$ annehmen, und es liegt daher sehr nahe, zwischen dem Benzol und diesem Radical dieselben Beziehungen vorauszusetzen, wie zwischen dem Aethylen und dem Radical des Aethylenalkohols. In der That beweist auch die folgende Untersuchung des Verf., dass das Benzol zu einer zuckerähnlichen Verbindung $C_6H_{12}O_6$ in der genannten Beziehung steht, nur dass diese Verbindung nicht Traubenzucker, sondern eine neue Substanz ist, die der Verf. *Phenose* nennt.

Trichlorhydrin der Phenose: $O_3\left\{\begin{matrix}C_6H_6^{VI}\\Cl_3\\H_3\end{matrix}\right.$. Benzol verbindet sich direct mit Unterchlorigsäurehydrat nach der Gleichung:

$$C_6H_6 + \left(O\left\{\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right.\right)_3 = O_3\left\{\begin{matrix}C_6H_6\\Cl_3\\H_3\end{matrix}\right.$$

Man verfährt hierbei genau so, wie es der Verf. früher (*Centralbl. 1863. S. 787*) für derartige Additionsproducte überhaupt angegeben hat. Da jedoch diese Addition nur dann leicht stattfindet, wenn man das Benzol in eine conc. Lösung von Unterchlorigsäurehydrat bringt, so wird der grössere Theil des Letzteren zersetzt und nur ein kleiner Theil verbindet sich mit dem Benzol, so dass sich nur eine kleine Menge des Chlorhydrins bildet, zumal diese Zersetzung hauptsächlich auf Kosten des schon gebildeten, gegen Oxydationsmittel sehr empfindlichen Chlorhydrins vor sich zu gehen scheint, wenn man aus der reichlichen Entwickelung von Kohlensäure, während des Versuchs schliessen darf.

Die besten Resultate erhielt der Verf. durch Anwendung von je 216 Grm.

Quecksilberoxyd in etwa 1 Liter Wasser und 26 Grm. Benzol. Die Ausbeute beträgt gegen 6 Grm. Trichlorhydrin. In der unterchlorigen Säure anwesende Chlorsäure wirkt sehr schädlich. Die unterchlorige Säure wird in Eiswasser abgekühlt, das Benzol zugesetzt, stark geschüttelt und dies oft wiederholt bis nach etwa zwei Tagen die unterchlorige Säure verschwunden ist.

Die Lösung wird dann mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, mit Kochsalz gesättigt und mit Aether geschüttelt, der das Trichlorhydrin aufnimmt und nach dem Verdunsten als farblose dicke Flüssigkeit zurücklässt, die vor Luftzutritt geschützt und bei niederer Temperatur aufbewahrt nach einiger Zeit Krystalle giebt. Dieses Trichlorhydrin der Phenose, dessen Analyse obige Formel ergab, krystallisirt in reinem Zustande und bei niederer Temperatur in grossen aber sehr dünnen Blättchen. Sein Schmelzpunkt liegt ungefähr bei + 10°, diese Bestimmung ist jedoch nicht ganz genau, da anhaftender Alkohol, Aether oder Wasser den Punkt sofort erniedrigen, die Substanz auch aus der Luft rasch Wasser aufnimmt und sich in braune, theerartige Zersetzungsproducte umwandelt. Beim Erhitzen verdampft ein Theil unzersetzt, aber schon unter 100° erleidet es theilweise Zersetzung. In Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich, in Wasser schwieriger, obwohl es dasselbe rasch aus der Luft anzieht.

Durch Alkalien entstehen aus dem Chlorhydrin neben Chlormetallen zwei Körper: die *Phenose* und eine der Benzoesäure homologe Säure (*Benzensäure*, vergl. die folg. Abhandlung). Mit Salpetersäure erhält man Oxalsäure; setzt man gleichzeitig salpetersaures Silber zu, so wird schon bei 100° alles Chlor als Chlorsilber abgeschieden, wie es in ähnlicher Weise nur bei Chloräthyl u. s. w. der Fall ist. Nitroverbindungen konnte der Verf. bisjetzt nicht erhalten.

Phenose $O_6\begin{cases}C_6H_6\\H_6\end{cases}$ muss, um leicht eintretende Zersetzungen zu verhüten, auf folgende Weise dargestellt werden. Man löst Trichlorhydrin, 1 Mol., in etwas Alkohol und mischt mit viel Wasser, so dass eine klare, nur etwa 1 p. c. haltende Lösung entsteht, setzt dann kohlensaures Natron, 3 Mol., zu und erwärmt die sich bald bräunende Lösung auf dem Wasserbade 6—8 Stunden lang, dann wird genau mit Salzsäure neutralisirt und wiederholt mit Aether geschüttelt, um unverändertes Chlorhydrin nebst der etwa gebildeten Benzoësäure auszuziehen. Dann wird vorsichtig fast bis zur Trockne eingedampft, mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung verdampft und der Rückstand abermals mit Alkohol ausgezogen. Man erhält so eine Lösung, die neben Phenose wenig mehr Kochsalz als der Verbindung $C_6H_{12}O_6$, NaCl entspricht, enthält. Man säuert dieselbe schwach mit Essigsäure an und fällt genau mit essigsaurem Blei. Das Filtrat und die alkoholische Waschflüssigkeit wird mit Ammoniak versetzt und mit ammoniakalischer Lösung von essigsaurem Blei gefällt. Der Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat sehr vorsichtig mittels kohlensauren Silbers von den letzten Spuren von Chlor befreit und

verdampft. Sollte es nicht ganz farblos sein, so wird es vorher mit kalkfreier Thierkohle behandelt.

Der zähflüssige Rückstand muss auf Chlor geprüft werden. Enthält er Chlor, so bestimmt man dessen Menge und erwärmt die wässrige Lösung mit Barythydratlösung ($BaH\Theta)_2$ auf 1 At. vorhandenen Chlors, entfernt den Baryt vorsichtig durch Schwefelsäure, Chlorwasserstoff durch kohlensaures Silber und verdampft von Neuem. Durch längeres Stehen über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume erhält man dann die Phenose als feste, schwach gefärbte amorphe Masse, die an der Luft zerfliesst. Sie schmeckt süss, ähnlich dem Traubenzucker, hinterher scharf und löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether.

Beim Erhitzen wird die Phenose braun und zersetzt sich schon unter 100° unter Verbreitung von Caramelgeruch, das saure Destillat enthält unzweifelhaft *Essigsäure*, welche der Verf. durch Darstellung des Baryt- und Silbersalzes sicher nachgewiesen hat. Durch Erwärmen mit Säuren oder Alkalien entsteht rasch ein humusartiger Körper mit sauren Eigenschaften, der der aus Traubenzucker entstehenden *Glucinsäure* zu entsprechen scheint. Er bildet eine farblose amorphe, an der Luft rasch zerfliessende Masse; seine Salze mit Alkalien und Erden sind in Wasser löslich, mit Silber und Blei unlöslich, alle amorph, der Bleiniederschlag wird jedoch beim Erwärmen mit der Flüssigkeit körnig krystallinisch, der Silberniederschlag wird erst bei längerem Kochen reducirt. Kupferoxyd wird nicht reducirt. Verdünnte Salpetersäure giebt *Oxalsäure*. Formel des Kalksalzes: $C_6H_{11}CaO_6$.

Verbindungen der Phenose mit Alkalien, lassen sich wegen dieser leichten Veränderlichkeit nur schwer darstellen. Eine Lösung von Phenose löst jedoch Kalk- oder Barythydrat und selbst frisch gefällten kohlensauren Kalk, wobei sich aber keine Kohlensäure entwickelt. Der oben erwähnte Bleiniederschlag ist $O_6\begin{cases}C_6H_6\\Pb_3\end{cases}$, in feuchtem Zustande nimmt er sehr leicht Kohlensäure aus der Luft aus. Intermediäre Aether konnten bis jetzt nicht erhalten werden.

In Schwefelsäurehydrat ist die Phenose ohne Färbung löslich und giebt nach vorsichtigem Verdünnen durch Neutralisation mit kohlensaurem Baryt ein leicht lösliches Bariumsalz, dessen Lösung jedoch leicht zersetzbar ist. Nitrokörper der Phenose hat der Verf. bis jetzt nicht erhalten können.

Gegen Oxydationsmittel ist die Phenose sehr empfindlich und giebt Oxalsäure. Gegen Kupferoxyd in alkalischer Lösung verhält sie sich wie Traubenzucker. Gährungsfähig scheint die Phenose nicht zu sein.

Die vorliegende Untersuchung stellt die Existenz einer zu den zuckerähnlichen Körpern gehörigen Verbindung fest, die ohne Zweifel ein sechssäuriger Alkohol ist. Es spricht dies zugleich für die Auffassung, welche die bekannten Zuckerarten als alkoholähnliche Körper

auffasst. — Auch Toluol bildet eine ähnliche Verbindung, welche $O_3\left\{\begin{matrix}C_7H_8\\Cl_3\\H_3\end{matrix}\right.$ zu sein scheint.

Als wichtigstes Ergebniss stellt sich aber heraus die endliche Vereinigung der sogenannten aromatischen und Fettkörper. Die Phenose und sogar schon das Trichlorhydrin tragen vollkommen den Charakter der sogenannten Fettkörper. Um diese Frage mit voller Sicherheit zu entscheiden, hat der Verf. versucht aus Phenose, also ursprünglich aus Benzol durch Reduction mit Iodwasserstoff *Caprolen* darzustellen. Phenose sowohl wie das Trichlorhydrin liefern iodwasserstoffsaures Caprolen, das Trichlorhydrin giebt jedoch nebenbei noch eine andere Substanz, die $C_{18}H_{30}I_2O_3$ zu sein scheint. Diese Verbindung entsteht jedoch nicht, wenn man die Reduction mit Iodwasserstoff in zugeschmolzenen Röhren bei 120° vornimmt. Die Entstehung des iodwasserstoffsauren Caprolens wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

$$O_6\left\{\begin{matrix}C_6H_6\\H_6\end{matrix}\right. + (IH)_{13} = C_6H_{12}, IH + (OH_2)_6 + I_{12}$$

$$O_3\,Cl_3\left\{\begin{matrix}C_6H_6\\H_3\end{matrix}\right. + (IH)_{13} = C_6H_{12}, IH + (OH_2)_3 + (ClH)_3 + I_{12}$$

(*Ann. der Ch. u. Pharm. Bd. 136. 3. Hft. S. 323. Decbr. 1865.*)

Ueber ein neues Homologes der Benzoësäure,

von Carius.

Diese Säure entsteht aus dem Trichlorhydrin der Phenose (vergl. die vorhergehende Abhandlung) nach der Gleichung:

$$O_3\,Cl_3\left\{\begin{matrix}C_6H_6\\H_3\end{matrix}\right. + \left(O\left\{\begin{matrix}Ka\\H\end{matrix}\right.\right)_3 = (ClKa)_3 + (OH_2)_4 + C_6H_4O_2$$

In grösseren Mengen erhält man diese Säure, wenn man das Trichlorhydrin (1 Mol.) in Alkohol löst, warm gesättigtes Barytwasser $\left(O\left\{\begin{matrix}Ba\\H\end{matrix}\right.\right)_6$ hinzusetzt und einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann fällt man den überschüssigen Baryt mit Kohlensäure und dampft das Filtrat auf ein kleines Volumen ab. Aus der concentrirten Flüssigkeit scheidet Salzsäure fast die ganze Menge der Säure ab, die durch Krystallisation aus heissem Wasser gereinigt wird. Die Säure ist $C_6H_4O_2$ und der Verf. nennt sie *Benzensäure*. Kleine, dünne, farblose Blättchen, der Geruch erinnert etwas an Gaultheriaöl. Schmelzpunkt über 110°, Siedepunkt bei 235°. Bei etwa 100° sublimirt die Säure schon. In heissem Wasser weniger löslich als Benzoësäure, in kaltem sehr wenig, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Die Säure scheint übrigens schon früher von Froehde und Warren de la Rue und H. Müller (*Centralbl. 1862. S. 399*), wenn auch in unreinem Zustande, beobachtet worden zu sein.

Die Salze der Benzensäure haben grosse Aehnlichkeit mit denen

der Benzoësäure, der auf gewöhnliche Weise dargestellte Aethyläther riecht sehr angenehm. Mit Phosphorsuperchlorid erhält man ein Chlorid, das mit Wasser die Säure wieder regenerirt. Salpetersäure giebt eine Nitrosäure.

Die Salze der Benzensäure mit Kalium, Natrium und Ammonium sind leicht löslich. Durch Eisenchlorid wird ihre Lösung gelbroth, flockig gefällt, wie Benzoesäure. Kupferchlorid giebt einen grünen, körnig-krystallinischen, essigsaures Blei einen weissen, flockigen Niederschlag, der sich beim Erhitzen in der Flüssigkeit löst und dann krystallinisch wieder erscheint, ähnlich das Silbersalz. Quecksilberchlorid bringt keine Fällung hervor.

Benzensaures Barium $\Theta\begin{cases}C_6H_3\Theta\\Ba\end{cases}, \Theta H_2$ krystallisirt in schönen, glänzenden, kleinen Blättchen, deren Krystallwasser bei 100° allmälig entweicht. In Wasser leicht löslich. — *Bleisalz* $\Theta\begin{cases}C_6H_3\Theta\\Pb\end{cases}$ dargestellt, wie oben angegeben. Fällt man die schwach ammoniakalische Lösung des Ammoniumsalzes durch eben solche von essigsaurem Blei, so erhält man ein basisches Salz $C_6H_3PbO_2, \Theta PbH$.

Beim Erhitzen von benzensaurem Barium mit Natronkalk auf etwa 300° destillirt anfangs ein sehr flüchtiger Kohlenwasserstoff über, dem sich bei steigender Temperatur ein stark und angenehm riechendes Oel und Wasser beimengen. Der gereinigte Kohlenwasserstoff siedet bei etwa 60° und ist eine farblose, sehr dünne und spec. leichte Flüssigkeit, die bei 15° nicht fest wird und einen schwachen, angenehmen Geruch besitzt. Eine Analyse, die der Verf. erst anstellen konnte, ergab die Formel C_5H_4. Mit rauchender Schwefelsäure erhält man daraus eine Lösung, die mit kohlensaurem Baryt ein leicht lösliches Bariumsalz giebt. Mit Salpetersäure entsteht ein Nitroproduct, das den eigenthümlichen Geruch des Nitrobenzols besitzt.

Dem Mitgetheilten zufolge ist der Kohlenwasserstoff ein neues Glied der Reihe C_nH_{2n-6}, und der Verf. bezeichnet ihn mit dem Namen *Pentol*. Die höher siedenden Nebenproducte sind höchst wahrscheinlich ähnlicher Natur, wie die Nebenproducte der Darstellung von Benzol aus Benzoësäure. Der Verf. verspricht darüber weitere Mittheilungen.

Da alle bis jetzt bekannten Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n-6} unter den Producten der trockenen Destillation von organischen Körpern aufgefunden sind, so erschien es dem Verf. wahrscheinlich, dass auch Pentol und der zur Zeit noch unbekannte Körper C_4H_2 in jenen Producten sich eingemengt finden. Die darüber angestellten Versuche haben indess einen Abschluss noch nicht erreicht, und der Verf. behält sich daher auch über diesen Punkt weitere Mittheilungen vor. (*Ann. der Ch. u. Pharm. Bd. 136. 3 Hft. S. 336. Decbr. 1865.*)

Ueber Toluolabkömmlinge,

von E. Glinzer und Rud. Fittig.

Monobromtoluol. Diese Verbindung entsteht sehr leicht, wenn man Brom tropfenweise in reines Toluol fallen lässt, das sich in einer von Aussen gut abgekühlten Retorte befindet, die mit einer Wasser enthaltenden Vorlage versehen ist. Hierbei erwies es sich als praktisch einen kleinen Ueberschuss von Toluol anzuwenden, um die Bildung höher siedender Substitutionsproducte zu vermeiden. Wenn alles Brom zugesetzt ist, wird gelinde erwärmt und die Flüssigkeit langsam in die Vorlage destillirt, mit Natronlauge geschüttelt und auf gewöhnliche Weise gewaschen und gereinigt. Das Monobromtoluol siedet bei 179° und riecht in reinem Zustande nicht unangenehm. Sp. Gew. bei $21^{0}5 = 1{,}4092$ Formel C_7H_7Br.

Das Monobromtoluol besitzt auffallender Weise ziemlich denselben Siedepunkt wie das Monochlortoluol, das mit dem Chlorbenzyl identisch ist und bei Einwirkung von Salzsäure auf Benzylalkohol entsteht, während doch sonst die Bromverbindungen im Allgemeinen beträchtlich höher sieden wie die entsprechenden Chlorverbindungen. Die Verf. halten es daher für möglich, dass das Chlor- und Bromtoluol nicht analog constituirte Verbindungen sind, und dass bei der Zersetzung des Benzylalkohols mit Bromwasserstoffsäure wahrscheinlich kein Monobromtoluol, sondern eine damit nur isomere höher siedende Verbindung entstehen würde. Für diese Annahme spricht auch das verschiedene Verhalten der Chlor- und Bromverbindung gegen verschiedene Reagentien. Directe Versuche haben nämlich gezeigt, dass sich z. B. das Chlortoluol zur Darstellung der weiter unten beschriebenen Kohlenwasserstoffe durchaus nicht eignet, dass aber bei der Darstellung des Dibenzyls von Cannizaro und Rossi im Gegentheile das Chlortoluol eine sehr grosse Ausbeute und fast gar keine Nebenproducte liefert, während umgekehrt das Bromtoluol zu diesem Zwecke nicht geeignet ist. Der Siedepunkt des Bromtoluols liegt übrigens nahezu in der Mitte zwischen dem des Brombenzols (150°) und dem des Bromxylols (210°), so dass nicht der niedrige Siedepunkt dieser Verbindung, sondern vielmehr der hohe der Chlorverbindung das Auffallende ist. (*Ann. der Ch. u. Pharm. Bd. 136. 3 Hft. S. 301. Decbr. 1865.*)

Methyl-Toluol. Fügt man einem Gemische gleicher Moleküle Iodmethyl und Bromtoluol, das mit absolut reinem Aether verdünnt ist, Natrium in dünnen Stückchen zu, so tritt trotz äusserer Abkühlung bedeutende Erhitzung ein, so dass die Flüssigkeit zu sieden beginnt und die grösste Menge des Aethers und Iodmethyls abdestillirt. Man giesst daher das Uebergegangene zurück, sobald die Einwirkung aufgehört hat, worauf dieselbe von Neuem beginnt. Das Product besteht zum grössten Theile aus regenerirtem Toluol, von dem sich die kleine Menge Methyl-Toluol nur sehr schwierig trennen lässt. Weit bessere Resultate wurden erzielt, sobald für grössere Abkühlung während der Reaction gesorgt wurde, so dass die Temperatur des Kühlwassers nicht über 0° steigen konnte. Wenn auch hier etwas Toluol sich ge-

bildet hatte, so war die Menge desselben doch klein gegen die des Methyl-Toluols, und konnte von letzterem durch fractionirte Destillation getrennt werden.

Das Methyltoluol, nach der Analyse der Verf. C_8H_{10}, ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, nicht benzolartigem Geruche. Sp. Gew. bei 19°50, 8621. Siedepunkt 139—140°, wonach es sich also von dem gleich zusammengesetzten Aethyl-Phenyl durch seinen 6— 7° höher liegenden Siedepunkt unterscheidet. Dagegen zeigt das Methyltoluol grosse Aehnlichkeit mit dem Xylol des Steinkohlentheeröles, so dass die Verf. geneigt sind die Identität Beider anzunehmen.

Mit rauchender Schwefelsäure bildet das Methyltoluol eine Sulphosäure, deren leicht lösliches Barytsalz die Formel $C_8H_9BaSO_3$ besitzt, und entweder bei raschem Erkalten in kleinen, undeutlichen Blättchen oder bei langsamem Erkalten in sehr charakteristischen, kugeligen Aggregaten herauskrystallisirt. Der äthyl-phenylschwefelsaure Baryt unterscheidet sich von diesem Salze sowohl durch sein äusseres Ansehen, wie durch seine geringere Löslichkeit in Wasser, dagegen ist der xylolschwefelsaure Baryt nicht von dem methyl-toluolschwefelsauren Salze zu unterscheiden. Das Kalisalz, durch genaue Fällung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Kali erhalten, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisirt in farblosen, seideglänzenden Blättchen.

Durch gelindes Sieden mit rauchender Salptersäure erhält man aus dem Methyltoluol eine Dinitroverbindung, die sich beim Eingiessen der Flüssigkeit in Wasser als feste Masse abscheidet und aus Alkohol in langen, haarfeinen, glänzenden Nadeln herauskrystallisiren kann. Schmelzpunkt 123,5°. Formel $C_8H_8(NO_2)_2$. Neben dieser Verbindung, die sich zwar constant, aber immer nur in kleinen Mengen erzeugt, hatte sich noch ein anderer Körper von derselben Zusammensetzung gebildet, der beim langsamen Verdunsten der von den Nadeln getrennten alkoholischen Lösung in prachtvollen, farblosen und völlig durchsichtigen Krystallen erhalten wurde. Die Formel dieses Körpers ist, wie erwähnt $C_8H_8N_2O_4$, und sein Schmelzpunkt liegt bei 93°, während das von Luhmann dargestellte Dinitroxylol genau bei derselben Temperatur schmilzt, aber freilich nicht in so schönen Krystallen erhalten worden ist. Ob sich auch aus dem Xylol die oben erwähnte isomere aber bei 123,5° schmelzende Nitroverbindung darstellen lässt, werden die Verff. später untersuchen.

Die Trinitroverbindung des Methyltoluols lässt sich leicht darstellen, wenn man Letzteres tropfenweise in ein anfangs kalt gehaltenes Gemisch von 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 1 Vol. rauchender Salpetersäure schüttet und dann einige Zeit gelinde erwärmt. Beim Verdünnen mit Wasser erhält man dann einen breiartigen, weissen Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisirt, grosse, glänzend weisse Krystallnadeln bildet und die Formel $C_8H_7(NO_3)_3$ besitzt. Schmelzpunkt 137°. Am Lichte färben sich die Krystalle allmälig gelb und sind in Alkohol nicht gerade leicht löslich. Auch aus den

beiden isomeren Dinitroverbindungen lässt sich übrigens dieser Trinitrokörper mit genau demselben Schmelzpunkte erhalten.

Diese Eigenschaften weichen von denen des *Trinitropetrols* von Bussenius und Eisenstuck (vergl. *Centralbl. 1860. S. 362*) erheblich ab. Indess da die beiden Chemiker, wie sie selbst zugeben, mit nicht absolut reinem Materiale arbeiteten, so ist es wahrscheinlich, dass der höhere Schmelzpunkt (162 oder 169°), den sie beobachteten, seinen Grund in den Verunreinigungen hatte. Die Verff. vermuthen daher, dass die Trinitroverbindung aus chemisch reinem Xylol sich identisch mit der des Methyltoluols erweisen wird.

Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure liefert das Aethyl-Phenyl Benzoësäure, das Xylol Terephtalsäure. Das Methyl-Toluol giebt ebenfalls, wie sich die Verf. durch Vergleichung der Eigenschaften und Analyse überzeugten, Terephtalsäure.

Aethyl-Toluol. Die Bildung dieser Verbindung geht auf dieselbe Weise, aber lange nicht so heftig, wie die des Methyl-Toluols vor sich. Trotzdem ist jedoch die Abkühlung mit Eis nothwendig, um möglichst wenig Nebenproducte zu erhalten, indess bildet sich doch auch etwas Toluol nebenbei mit. Das Aethyltoluol ist eine farblose Flüssigkeit, deren Geruch dem des Methyltoluols ähnelt und die bei 159—160° siedet. Ihr spec. Gew. bei 21° ist 0,8652 und ihre Formel = C_9H_{12}.

Das Aethyltoluol ist wahrscheinlich verschieden von allen bis jetzt bekannten gleich zusammengesetzten Kohlenwasserstoffen, wie folgende Angabe der Siedepunkte zeigt: Cumol aus Cuminsäure siedet bei 151—152°, das aus Steinkohlentheer bei 166°, das Mesitylen bei 162—163°. Von letzterem unterscheidet sich jedoch das Aethyltoluol sofort durch sein Verhalten zu Reagentien.

In kalt gehaltener rauchender Salpetersäure löst sich das Aethyltoluol leicht auf und man erhält eine gelbe, ölige Nitroverbindung, die sich jedoch nicht unzersetzt destilliren liess und daher so analysirt werden musste. Die Analyse stimmte ziemlich mit der Formel des Dinitroäthyltoluols $C_9H_{10}(NO_2)_2$. Jedoch legen die Verfasser auf diese Analyse kein Gewicht, da ihnen die Controle für die Reinheit ihres Körpers fehlte. Mit Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure entsteht auf die gewöhnliche Weise eine krystallisirende Trinitroverbindung, deren Schmelzpunkt bei 92° liegt. Da dieser Verbindung sehr hartnäckig eine flüssige Verbindung anhaftet, so stimmte die Analyse nicht ganz genau, deutete jedoch genügend auf die Formel $C_9H_9(NO_2)_3$.

Bei der Oxydation des Aethyltoluols mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure entsteht ebenfalls (s. o.) *Terephtalsäure.* Man muss diese Oxydation sehr sorgfältig vornehmen, um ein genaues Resultat zu erhalten, weil sonst leicht Spuren nicht vollkommen oxydirter Körper bei der Analyse falsche Zahlen geben können. Indess überzeugten sich die Verff. auch durch Analyse des Kalksalzes von dem unzweifelhaften Vorhandensein der Terephtalsäure. —

Nach diesen Untersuchungen ist das Xylol ein Toluol, in dem 1 At. Wasserstoff durch Methyl ersetzt ist. Da aber das Toluol selbst ein methylirtes Benzol ist, so muss man das Xylol als Dimethylbenzol betrach-

ten, und es lässt sich voraussehen, dass durch nochmalige Einführung von Methyl in das Xylol ein mit dem Cumol im Steinkohlentheeröl identischer Kohlenwasserstoff entstehen wird. Die Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers lassen sich somit in folgende Reihe zusammenstellen:

		Siedepunkt
Benzol	C_6H_6	82°
Methylbenzol (Toluol)	$C_6H_5(CH_3)$	111°
Dimethylbenzol (Xylol)	$C_6H_4(CH_3)_2$	139°
Trimethylbenzol (Cumol)	$C_6H_3(CH_3)_3$	166°

Das Tetramethylbenzol $C_6H_2(CH_3)_4$ ist bis jetzt nicht bekannt, da die unter dem Namen „Cymol" bekannten Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{10}H_{14}$ anders constituirt sind und nicht in diese Reihe gehören. Dieser einfachen Reihe von Kohlenwasserstoffen laufen andere parallel, in denen der Wasserstoff des Benzols durch andere homologe Alkoholradicale vertreten ist. Hierher gehören das Aethyl- und Amylbenzol und das Aethyltoluol. Der Grund der Verschiedenheit des Aethylbenzols und des Aethyltoluols vom Xylol und Cumol liegt darin, dass bei den ersteren Verbindungen ein Wasserstoffatom des Benzols durch Aethyl C_2H_5 [= methylirtes Methyl $CH_2(CH_3)$] vertreten ist, das eine Methylatom also ein Wasserstoffatom vertritt, welches nicht dem Benzol, sondern einem andern Methylatom angehört, während beim Xylol und Cumol die Methylatome an die Stelle von Wasserstoffatomen des Benzols getreten sind, wie folgende Formeln veranschaulichen:

C_6H_6	$C_6H_5(CH_3)$	
Benzol	Toluol	
$C_6H_4(CH_3)_2$		$C_6H_5[CH_2(CH_3)]$
Xylol		Aethylbenzol
$C_6H_3(CH_3)_3$		$C_6H_4(CH_3)[CH_2(CH_3)]$
Cumol		Aethyltoluol

Das Methylbenzol, das Aethylbenzol und das Amylbenzol, sowie alle Kohlenwasserstoffe, welche durch Vertretung von nur einem Wasserstoffatome des Benzols gebildet sind, liefern bei vollständiger Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure Benzoësäure, indem nur das Kohlenstoffatom des einen in das Benzol eingetretenen Methylradicals festgehalten wird, alle übrigen Kohlenstoffatome sich aber abspalten. Dasselbe ist der Fall bei den Kohlenwasserstoffen, welche durch Vertretung von 2 Wasserstoffatomen des Benzols gebildet sind, beim Xylol und Aethyltoluol, die bei der Oxydation blos den Kohlenstoff der beiden direct in das Benzol eingetretene Methylradicale behalten und eine Säure mit C_6 geben. Dieses Verhalten ist insofern von grosser Wichtigkeit, weil es aus dem Oxydationsproduct einen Rückschluss auf die Constitution des Kohlenwasserstoffes erlaubt. Das Cumol aus der Cuminsäure liefert z. B. Benzoësäure und ist demnach durch Austritt nur eines Wasserstoffatoms des Benzols gebildet, also Propyl-Benzol $C_6H_5(C_3H_7)$ u. s. w.

Nach Kekulé unterscheidet sich das Chlorbenzyl dadurch von dem eigentlichen Monochlortoluol, dass in ihm ein Wasserstoffatom des eingetretenen Methyls durch Chlor ersetzt sei [$C_6H_5(CH_2Cl)$], wäh-

rend im eigentlichen Monochlortoluol [$C_6H_4Cl(CH_3)$] ein zweites Wasserstoffatom des Benzols substituirt sei. Da nun aber das von CANNIZZARO durch Einwirkung von Chlor auf Toluol erhaltene bei 175—176° siedende Chlortoluol identisch mit dem Chlorbenzyl ist, so muss, wenn KEKULÉ's Ansicht richtig ist, bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Chlortoluol und Iodmethyl Aethylbenzol aber kein Xylol und bei Anwendung von Bromäthyl nicht Aethyltoluol, sondern Propylbenzol entstehen. Bis jetzt ist es den Verf. noch nicht gelungen eine regelmässige Zersetzung zu erzielen, indess versprechen sie in kurzer Zeit weitere Mittheilungen über diesen interessanten Gegenstand. (*Ann. d. Ch. u. Pharm Bd. 136. 3. Hft. S. 303. Decbr. 1865.*)

Gleichzeitige Einwirkung des Lichtes und von Sauerstoffsalzen auf das violette Silberchlorür, ein Mittel für die Photographie, die natürlichen Farben auf Papier zu erhalten,

von POITEVIN.

Nach vielen vergeblichen Versuchen hat der Verf. gefunden, dass das violette Silberchlorür, welches sich blos sehr langsam und unvollkommen in directem Sonnenlichte färbt, sich im Gegentheile sehr schnell verändert, selbst in diffusem Lichte, wenn man es vorher mit der Lösung eines doppeltchromsauren Alkalis behandelt hat und zwar so, dass es in weissem Lichte weiss wird, und den verschiedenen Strahlen, die auf dasselbe einwirken, entsprechende Farben annimmt.

Zur Bereitung eines derartig empfindlichen Papiers, wird photographisches Papier mit einer Schicht violetten Silberchlorürs bedeckt, indem man Licht bei Gegenwart eines reducirenden Salzes auf weisses Silberchlorid einwirken lässt. Hierauf bringt der Verf. eine Flüssigkeit auf das Papier, die aus 1 Vol. einer gesättigten Lösung von doppeltchromsaurem Kali, 1 Vol. einer gesättigten Kupfervitriollösung und 1 Vol. einer 5 procentigen Chlorkaliumlösung besteht. Dann wird das Papier getrocknet und geschützt vor Licht aufbewahrt, wobei es mehrere Tage lang brauchbar bleibt. Das doppeltchromsaure Kali spielt hierbei die Hauptrolle, man könnte es auch jedoch ohne Vortheil durch Chromsäure ersetzen. Der Kupfervitriol beschleunigt die Reaction, und das Chlorkalium schützt die weiss gewordenen Stellen.

Glasgemälden gegenüber dauert die Exposition bei directem Lichte 5—10 Minuten, und ihre Dauer ist natürlich von der grösseren oder geringeren Durchsichtigkeit der Glasplatte abhängig, übrigens kann man das Entstehen des farbigen Bildes genau verfolgen. Um die Bilder aufzubewahren, genügt es sie mit durch Chromsäure etwas angesäuertem Wasser zu waschen, sie dann mit einer Quecksilberchloridlösung zu behandeln und sie endlich mit einer Lösung von salpetersaurem Blei und mit Wasser auszuwaschen. In diesem Zustande verändern sie sich nicht, wenn sie vor dem Lichte geschützt sind, bräunen sich jedoch, sobald sie directem Sonnenlichte ausgesetzt sind. (*Compt. rend. T. 61. p. 1111. Decembre 1865.*)

Literarische Neuigkeiten.

Annales de l'observatoire physique central de Russie, publiées par A. T. Kupffer. Année 1862. 2 Nrs. St.-Pétersbourg, 1865. gr. 4. (VIII, 1079 S.) Leipzig, Voss. 7 Thlr.

Arnott, Neil, Elements of physics, or natural philosophy. Written for general use, in non-technical language. 6. and completed edition. Part 2. London: Longman, Green & Longmans. 1865. 8. (320 S.) 10 sh. 6 d.

Arznei-Taxe, Neue, für das Königreich Hannover vom 1. Januar 1866. Hannover, Hahn. gr. 8. (52 S.) 6 Gr.

Beeton, ..., Book of chemistry. With one hundred and thirthy eight experiments. The non-metallic elements. London: Warne. 1865. 12. (120 S.) 1 sh.

Bignon, L., De la valeur thérapeutique des eaux de Bagnoles [de l'Orne], précédé d'un examen de leurs propriétés physiques et chimiques. Paris, Germer Baillière. 1865. 12. (47 S.)

Bischof, Gustav, Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie. 2. gänzlich umgearbeitete Auflage in gedrängter Kürze mit Zusätzen und Verbesserungen. III. Band. 1. Abtheilung. Bonn, Marcus. 1865. gr. 8. (S. 1—480.) $2^1/_2$ Thlr. (I—III, 1: $12^1/_2$ Thlr.)

Brunius, D. Fr., Lärobok i organisk kemi för landtmän och landtbrukskolor. Örebro, N. M. Lindh. 1865. 8. (79 S.) 80 öre.

van der Burg, E. A., Scheikundige mededelingen betreffende kina-alkaloïden en stikstofbepaling. Rotterdam, H. Nijgh. 1865. gr. 8. (65 S.) 90 ct.

Correspondance météorologique, publication annuelle de l'administration des mines de Russie, rédigée par A. T. Kupffer. Année 1863. St.-Pétersbourg, 1865. gr. 4. (IV, 125 S.) (Leipzig, Voss.) 5 Thlr.

Delsaulx, J., Résumés de physique mathématique. 1. resumé: Eléments de la théorie mathématique de la capillarité. Bruxelles, 1865. 8. (X, 63 S.) $^2/_3$ Thlr.

Farmacopea Española. 5. edicion. Madrid: Imprenta Nacional. 1865. gr. 4. (XVI, 628 S.) 44 Reales.

Fasoli, G. B., Manuale dei contravveleni, corredato degli elementi di tossicologia e della indicazione dei primi soccorsi in altri gravi accidenti che richiedono cura istantanea. Firenze, tipografia Cellini. 1865. 8.

Ganot, A., Handboek der natuurkunde. Naar het Fransch door Th. van Doesburgh. 3. veel vermeerderde en verbeterde uitgave. Rotterdam, H. Nijgh. 1865. 8. (XXXIV, 588 S. mit eingedr. Holzschnitten.) 2 fl. 50 ct.

Gottlieb, J., Kurze Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. Für Anfänger bearbeitet. Wien, Braumüller. 1866. gr. 8. (VI, 148 S.) 1 Thlr.

Grebe, Carl, Gebirgskunde, Bodenkunde und Klimalehre in ihrer Anwendung auf Forstwirthschaft. 3. Auflage. Eisenach, Baerecke. 1865. gr. 8. (XVI, 384 S.) 1 Thlr. 18 Gr.

Gressler, Eduard, Anleitung und Recepte zur Anfertigung aller Arten Luxusgetränke mittels Mineralwasser-Bereitungs-Maschinen, zur Fabrication von moussirenden Weinen, Apfelwein- und Maiwein-Champagner, Ingwerbier etc. mit Instruction zum Gebrauche der Maschinen zu diesem Zwecke sowie Nachweisung von Bezugsquellen für alle Bedürfnisse hierzu. Für Fabrikanten moussirender Getränke, Apotheker, Conditoren etc. Halle, Tausch. 1865 gr. 8. (40 S.) $5^2/_3$ Thlr.

Hamberg, N. P., Om anilinfärger och dermed färgade väfnader. [Aftryckt ur Hygiea och Farmaceutisk tijdschrift.] Stockholm, J. & A. Riis. 1865. 8. (19 S.)

Heiden, Eduard, Die Phosphorsäure in ihren Beziehungen zur Landwirthschaft. Hamm, Grote. 1865. gr. 8. (VIII, 143 S.) 18 Gr.

Hofmann, A. W., Introduction to modern chemistry, experimental and theoretic, embodying twelve lectures delivered in the Royal College of chemistry, London. London: Walton, Maberly & Co. 1865. 8. (250 S.) 4 sh. 6 d.

Hoh, Theodor, Compendium der Physik. Erlangen, Enke. 1866. gr. 8. (IV, 281 S. mit eingedr. Holzschn.) 1 Thlr. 6 Gr.

Hudson, Fearnside, Inorganic chemistry for science classes. Manchester, 1865. 8. (198 S.) (London: Whittaker.) 4 sh. 6 d.

Jaffé, Benno, De acido bromangelico. Dissertatio inauguralis chemica. Berolini, 1865. gr. 8. (44 S.) (Calvary & Co.) 1/3 Thlr.

Kleffel, C. G., Fuldstændig Vejledning i praktisk Fotografi, grundet paa de nyeste Erfaringer og Forbedringer, tilligemed en udførlig Afhandling om Stereoskopi og Panotypi, for Fotografer og til Selvundervisning letfattelig fremstillet. Oversat efter Originalens femte Oplag ved T. Kaysen. 1—8. Hefte. Kjobenhavn, Gandrup. 1865. 8. (256 S.) à 24 sk.

v. Kokscharow, N., Beschreibung einiger Topas-Krystalle aus der Mineralien-Sammlung des Museums des Kaiserl. Berg-Instituts zu St. Petersburg. St. Petersburg, 1865. Leipzig, Voss. Imp. 4. (7 S. mit eingedr. Holzschnitten.) 8 Gr.

Mémoires de l'Académie Impériale des sciences de St.-Pétersbourg. VII. série. Tome VIII. No. 12.

——— Monographie des Russischen Pyroxens. Mit 5 lithographirten Tafeln und 1 (eingedr.) Holzschnitt. St. Petersburg, 1865. Leipzig, Voss. Imp. 4. (81 S.) 1 Thlr.

Mémoires de l'Académie Impériale des sciences de St.-Pétersbourg. VII. série. Tome VIII. No. 14.

de Koninck, L., Resumé de la théorie chimique des types. Liége et Bruxelles, 1865. 12. (100 S.) 18 Gr.

Krist, Joseph, Anfangsgründe der Naturlehre für die unteren Klassen der Mittelschulen. 2. Auflage. Wien, Braumüller. 1866. gr. 8. (VIII, 239 S. mit eingedr. Holzschnitten.) 24 Gr.

Kühne, W., Lehrbuch der physiologischen Chemie. 1. Lieferung. Leipzig, W. Engelmann. 1866. Lex. 8. 1 Thlr.

Die Lehre von der Verdauung. (IV, 158 S.)
In 3 Lieferungen.

Lloyd, H., Observations made at the magnetical and meteorological observatory ad Trinity College, Dublin. Vol. I. London: Longman, Green & Co. 1865. 4. 21 sh.

Martin, Paul, Examen comparatif de la fabrication des produits chimiques en Belgique et en Angleterre. Avec 7 planches. Liége, 1865. 8. (115 S.) 1 Thlr. 16 Gr.

Extrait de la Revue universelle des mines etc.

Mitscherlich, E., Ueber die vulkanischen Erscheinungen in der Eifel und über die Metamorphie der Gesteine durch erhöhte Temperatur. Im Auftrage der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin herausgegeben von J. Roth. [Aus den Abhandlungen der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin.] Mit 5 (chromolith.) Tafeln. Berlin, F. Dümmler in Comm. 1865. gr. 4. (78 S. mit 5 Tab. in qu. Fol.) 3 1/2 Thlr.

van Monckhoven, D., Trattato generale di fotografia contenente tutti i processi conosciuti fino ad ora, la teoria della fotografia, sua applicazione alle scienze d'osservazione ed un capitolo speciale sugli ingrandimenti fotografici. Traduzione fatta sulla quinta edizione del 1865 per cura di Carlo Antonini. Con 200 disegni nel testo. Milano, Brigola. 1865. gr. 8. 10 Lire.

Mulder, G. J., Scheikundige verhandelingen en onderzoekingen. IV. deel. 1 stuk. Rotterdam, H. A. Kramers. 1865. gr. 8. (332 u. 23 S.) 3 fl. 50 ct.

Müller, Alexandre, La composition chimique des aliments et des fourrages les plus usuels, représentée en tableaux coloriés. Bruxelles, 1865. Fol. 18 Gr.

Narducci, Enrico, Lettera intorno ad alcuni passi più notevoli d'antiche opere relative alle scienze fisiche e matematiche. Milano, Editori del Politecnico. 1865. 8.

Nevins, J. Birkbeck, The prescriber's analysis of the British pharmacopœia. 3. edition. London: Churchill. 1865. 32. (296 S.) 3 sh. 6 d.

Pohl, Joseph Johann, Lehrbuch der chemischen Technologie. 1. Hälfte. Mit 57 dem Texte eingedruckten Holzschnitten. Wien, Braumüller. 1865. gr. 8. (208 S.) 1 Thlr.

Reis, Paul, Das Wesen der Wärme. Versuch einer neuen Stoffanschauung der Wärme, mit vergleichender Betrachtung der übrigen jetzt gebräuchlichen Wärmetheorien. In allgemein fasslicher Darstellung. 2. bedeutend vermehrte Auflage. Leipzig, Quandt & Händel. 1865. gr. 8. (VIII, 163 S.) 27½ Gr.

Rinman, L., och B. **Fernqvist**, Undersökningar rörande masugnsgasernas kemiska sammansättning, pression och temperatur m. m. [Aftryckt ur Jernkontorets Annaler.] Med 1 pl. Stockholm, Samson & Wallin. 1865. 8. (62 S.) 1 Rdr. 50 öre.

Rose, Heinrich, Handbuch der analytischen Chemie. 6. Auflage. Nach dem Tode des Verfassers vollendet von R. Finkener. II. Band. 1. Lieferung. Leipzig, J. A. Barth in Comm. 1865. gr. 8. (400 S.) 1 Thlr. 18 Gr.

Russell, C., The tannin process. 2. edition, with appendix. London: Hardwicke. 1865. 12. (190 S.) 2 sh.

Sava, ..., Epilogo geogenico di storia chimica della terra in occasione a fissar l'origine dell' acido cloroidico emanato dai vulcani. Prato, 1865. 8. 1 Lire 50 ct.

Schacht, J. E., und F. W. **Laux**, Preise von Arzneimitteln, welche in der 7. Ausgabe der Preussischen Landes-Pharmacopöe nicht enthalten sind, zusammengestellt mit den Arzneimittel-Preisen der Königl. Preussischen Arznei-Taxe und für das Jahr 1866 nach den Prinzipien derselben berechnet. Anhang zur amtlichen Ausgabe der Königl. Preussischen Arzneitaxe für 1866. Berlin, Gärtner. 1866. gr. 8. (64 S.) ⅓ Thlr.

Schröder, Julius, Untersuchung der chemischen Constitution des Frühjahrsaftes der Birke, seiner Bildungsweise und weiteren Umwandlung bis zur Blattbildungsperiode. Gekrönte Preisschrift. [Aus dem Archiv für die Naturkunde Liv-, Esth- und Kurlands abgedruckt.] Mit 4 lithogr. Tafeln. Dorpat, 1865. gr. 8. (84 S.) (Gläser.) 24 Sgr.

Selmi, Antonio, Dei terreni coltivabili, loro formazione, composizione e modo di conoscere le proprietà fisiche e chimiche per dedurne il grado di fertilità. Lezioni di agronomia. Torino, 1865. 16. 2 Lire.

Sternberg, C., Vademecum van den photograaf. Een praktisch hand- en hulpboek voor het dagelijksch gebruik in het atelier en laboratorium. Met bijdragen van Towler, W. Simpson, V. Blanchard en anderen. Uit het Hoogduitsch. Utrecht, C. van der Post jr. 1865. 8. (Tit., VIII, 93 S. mit eingedr. Holzschnitten.) 1 fl. 10 ct.

Struve, Heinrich, Die artesischen Wasser und untersilurischen Thone zu St. Petersburg, eine chemisch-geologische Untersuchung. St. Petersburg, 1865. Leipzig, Voss. Imp. 4. (87 S.) 25 Gr.

Mémoires de l'Académie Impériale des sciences de St.-Pétersbourg. 7. série. Tome VIII. Nr. 11.

Urbański, Adalbert, Theorie des Potenzials und dessen Anwendung auf Electricität. 2. Ausgabe der Vorträge über höhere Physik. 1. Abtheilung. Berlin, Friedländer & Sohn in Comm. 1864. Lex. 8. (VIII, 143 S.) 1 Thlr

Veränderungen der königl. Preussischen Arznei-Taxe für die Hohenzollernschen Lande für 1866. Berlin, Gärtner. 1866. gr. 8. (14 S.) 2½ Gr.

Wagner, Johannes Rudolf, Die chemische Technologie nach dem gegenwärtigen Standpunkte der Theorie und Praxis der Gewerbe. Als Leitfaden bei Vorlesungen an Universitäten, technischen Lehranstalten, sowie zum Selbstunterricht. 6. abermals gänzlich vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 270 (eingedr.) Holzschnitten. Leipzig, O. Wigand. 1866. gr. 8. (XVI, 792 S.) 3 Thlr.

Weddell, M. H. A. Naturgeschichte der Chinabäume nebst einer Beschreibung des Genus Cascarilla und einiger anderer verwandter Pflanzen. In deutscher Uebersetzung herausgegeben vom Allgemeinen österreichischen Apotheker-Vereine. Wien, 1865. gr. 8. (125 S.) (Tendler & Co.) 1 Thlr.

Redaction: Dr. **Rud. Arendt**.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 7. Neue Folge. 11. Jahrg. 14. Februar 1866.

Inhalt. Ueber eine neue Classe organischer Verbindungen, in denen Wasserstoff durch Stickstoff vertreten ist, von PETER GRIESS. — Ueber Capryl- und Oenanthyl-Alkohol, von ERNST T. CHAPMAN. — Ueber die Asphexie der Blätter, von V. JODIN. — Zur Geschichte des Allylens, von OPPENHEIM. — Ein neues Reagens zur Trennung von Calcium und Magnesium, von ED. SONSTADT. — Ueber ein volumetrisches Verfahren zur Bestimmung des Kalksuperphosphats, von GEORGE JONES. — Diffusion von Gasen durch unglasirtes Porcellan und durch Gummi, von G. F. ANSELL. — Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf glühende Kohle, von Dr. G. LUNGE. — Ueber Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwässern, von L. CARIUS. — Eine Verbindung von Quecksilber und Benzyl, von CAMPISI.

Ueber eine neue Classe organischer Verbindungen, in denen Wasserstoff durch Stickstoff vertreten ist,

von PETER GRIESS.

Im Anschlusse an seine früheren Mittheilungen (*Centralbl. 1860. S. 369. 1861. S. 309. 324. 679. 1862. S. 465. 1863. S. 125*) beschreibt der Verf. in der vorliegenden Abhandlung speciell das *Diazobenzol* und dessen Abkömmlinge. Als Ausgangspunkt der Untersuchung dient das Salpetersäure-Diazobenzol, dessen Darstellung aus salpetersaurem Anilin und salpetriger Säure bereits früher (*Centralbl. 1863. S. 125*) angegeben worden ist. Diese Methode ist der anderen aus Diazo-Amidobenzol und salpetriger Säure (*Centralbl. 1862. S. 467*) vorzuziehen, weil letztere das schwierig in grösserer Quantität herzustellende Diazo-Amidobenzol voraussetzt. Man kann das Salpetersäure-Diazobenzol übrigens auch direct aus Anilin und salpetriger Säure darstellen, wenn man Ersteres in der dreifachen Menge Alkohol löst und so lange salpetrige Säure einleitet, bis eine Probe der Flüssigkeit auf Aetherzusatz eine reichliche Ausscheidung nadelförmiger Krystalle erkennen lässt. Indess eignet sich auch diese Methode nicht zur Darstellung im Grossen. Ueberhaupt muss man sehr vorsichtig verfahren, will man ein gutes Resultat erreichen, und darf die Temperatur nicht über 30° steigen lassen.

Das *Salpetersäure-Diazobenzol* krystallisirt in weissen oft mehre

Zoll langen Nadeln, die in Wasser ausserordentlich leicht, schwerer in Alkohol, in Aether fast gar nicht löslich sind. Ueber Schwefelsäure kann man den Körper sehr lange unverändert aufbewahren, dagegen verwandelt er sich an freier Luft nach und nach in eine braune amorphe, in Alkalien lösliche Substanz. Durch Wärme oder Erschütterung explodirt er mit der allergrössten Heftigkeit. Dieser Umstand macht seine Analyse auf die gewöhnliche Weise unmöglich. Der Verf. hat daher die Zersetzung der wässrigen Lösung beim Kochen, die nach der Gleichung $C_6H_4N_2, NHO_3 + H_2O = C_6H_6O + N_2 + NHO_3$ (Phenylsäure, Stickstoff, Salpetersäure) vor sich geht, benutzt und hat die Menge des Stickstoffs und der Salpetersäure genau bestimmt. Hieraus folgt die Formel $C_6H_4N_2, NHO_3$.

Schwefelsäure Diazobenzol $C_6H_4N_2, SH_2O_4$ entsteht bei Einwirkung von salpetriger Säure auf schwefelsaures Anilin, das in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst ist, nach der Gleichung $C_6H_7N, SH_2O_4 + NHO_2 = C_6H_4N_2, SHO_4 + 2\,H_2O$. Zweckmässiger verfährt man, wenn man das Salpetersäure Diazobenzol in concentrirter wässriger Lösung mit um das doppelte Volumen verdünnter Schwefelsäure zersetzt und dann mit Alkohol und Aether versetzt, wodurch das Schwefelsäure-Diazobenzol als wässrige Schicht gefällt wird, aus welcher dann unter der Luftpumpe Krystalle anschiessen. Dieselben sind sehr leicht in Wasser löslich und ziehen auch aus der Luft Feuchtigkeit an, wobei sie sich zersetzen. Beim Kochen ihrer wässrigen Lösung tritt Gasentwickelung ein.

Bromwasserstoff-Diazobenzol. Die Darstellung aus Brom und Diazo-Amidobenzol hat der Verf. schon früher (*Centralbl. 1862. S. 467*) angegeben. Die Substanz zeigt namentlich im feuchten Zustande nur wenig Beständigkeit, weshalb man bei ihrer Darstellung so rasch als möglich verfahren muss. Weisse perlmutterglänzende Blättchen, die mit der grössten Heftigkeit explodiren. Ihre wässrige Lösung zeigt wie die des Salpetersäure- und Schwefelsäure-Diazobenzols stark saure Reaction. Formel $C_6H_4N_2$, HBr.

Versetzt man eine wässrige Lösung von Salpetersäure-Diazobenzol mit einer Lösung von Brom in Bromwasserstoff im Ueberschusse, so scheidet sich ein braunrothes, schweres Oel ab, das bald zu Krystallen erstarrt. Die Zusammensetzung dieses neuen Körpers ist $C_6H_4N_2$, HBr, Br_2, es ist also *Dibrom-Bromwasserstoff-Diazobenzol.* Dasselbe krystallisirt in gelben, grossen, in Wasser und Aether unlöslichen Blättern, von verhältnissmässig grosser Beständigkeit, besonders in trockenem Zustande. Fortgesetzte Behandlung mit Aether entzieht 2 Atom Brom.

Chlorwasserstoff-Diazobenzol-Platinchlorid $C_6H_4N_2$, HCl, $PtCl_2$ bildet sich beim Zusammenbringen einer nicht zu verdünnten wässrigen Lösung von Salpetersäure- oder Schwefelsäure-Diazobenzol mit einer Lösung von salzsäurehaltigem Platinchlorid in schönen gelben, ziemlich beständigen Prismen. Beim Erhitzen verpuffen dieselben, weshalb ihr Platingehalt nicht durch einfaches Glühen, sondern durch Glühen mit kohlensaurem Natron bestimmt werden musste.

Chlorwasserstoff-Diazobenzol-Goldchlorid $C_6H_4N_2$, HCl, $AuCl_3$ entsteht, wenn man eine verdünnte wässrige Lösung des Salpetersäure-Diazobenzols mit Goldchlorid versetzt, als öliger, aber bald krystallinisch werdender Niederschlag. Beim Umkrystallisiren erhält man nur einen Theil in prächtig goldglänzenden Blättchen wieder, ein anderer Theil hat sich zersetzt, namentlich wenn man den Alkohol zum Sieden erhitzt.

Das Diazobenzol kann sich auch mit Metallhydraten zu Verbindungen vereinigen, die sogar, namentlich gegen Wärme, eine grössere Beständigkeit zeigen, als die Verbindungen mit Säuren. Das *Diazobenzol-Kaliumhydrat* $C_6H_4N_2$, KaHO bildet sich als gelbgefärbte, eigenthümlich aromatischriechende Flüssigkeit, wenn man in viel überschüssige, äusserst concentrirte Kalilauge nach und nach eine in der Kälte gesättigte wässrige Lösung von Salpetersäure-Diazobenzol bringt. Diese Flüssigkeit erstarrt zu einer krystallinischen Masse, die neben der gesuchten Verbindung noch Salpeter und eine geringe Menge einer rothbraunen, amorphen Substanz enthält. Man entfernt die überschüssige Kalilauge zunächst durch Pressen zwischen porösen Steinen, löst in absolutem Alkohole, wobei der Salpeter zurückbleibt, verdunstet den Alkohol im Wasserbade, presst den Rückstand nochmals zwischen porösen Steinen aus und trocknet ihn unter der Luftpumpe über Schwefelsäure. Sobald er vollkommen trocken ist, wird er pulverisirt und durch öfteres Waschen mit Aether von dem braunrothen Zersetzungsproducte befreit. Das Diazobenzol-Kaliumhydrat krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen, die in Wasser und Alkohol sehr leicht, dagegen nicht in Aether löslich sind. Bei längerem Aufbewahren oder bei Kochen der Lösung tritt Zersetzung ein. — *Diazobenzol-Silberhydrat* $C_6H_4N_2$, AgHO entsteht aus dem Vorigen durch Silberlösung als graulich-weisser, in allen neutralen Flüssigkeiten unlöslicher Niederschlag, der eine sehr grosse Beständigkeit besitzt. — *Diazobenzol-Quecksilberhydrat* $C_6H_4N_2$, HgHO fällt durch Quecksilberchlorid aus der Kaliumverbindung als weisser amorpher, ebenfalls sehr beständiger Niederschlag. — Die *Barium-* und *Calciumverbindungen* sind weiss, krystallinisch und in viel Wasser auflöslich. Die *Zink-* und *Bleiverbindungen* unlöslich, weiss, amorph.

Das *Diazobenzol* selbst $C_6H_4N_2$ wird erhalten, wenn man die wässrige Lösung des Diazobenzol-Kaliumhydrats mit Essigsäure versetzt. Es scheidet sich dabei als aromatisch riechendes, dickes gelbes Oel aus, was durch seine grosse Unbeständigkeit ausgezeichnet ist, indem es sich nach einigen Augenblicken unter Stickgasentwickelung zu zersetzen anfängt.

Von der Ansicht ausgehend, das früher (*Centralbl. 1862. S. 465*) beschriebene Diazo-Amidobenzol sei eine Doppelverbindung von Diazobenzol und Anilin $\left.\begin{matrix} C_6H_4N_2 \\ C_6H_7N \end{matrix}\right\}$ suchte der Verf. diesen Körper durch Einwirkung von Anilin auf Diazobenzol zu erhalten. Vermischt man eine wässrige Lösung von Salpetersäure-Diazobenzol (1 Mol.) mit Anilin (2 Mol.), so bildet sich eine zähe Masse, die bald krystallinisch erstarrt und aus Alkohol umkrystallisirt werden kann. Dieser Körper ist Diazo-Amidobenzol, nach folgender Gleichung entstanden:

$$\underset{\text{Salpetersäure-Diazobenzol.}}{C_6H_4N_2, NHO_3} + 2\,\underset{\text{Anilin}}{C_6H_7N} = \underset{\text{Diazo-Amido-benzol.}}{C_{12}H_{11}N_3} + \underset{\text{Salpetersaures Anilin.}}{C_6H_7N, NHO_3}$$

Genau wie das Anilin verhalten sich noch viele andere Basen zu Salpetersäure-Diazobenzol, so dass das Diazo-Amidobenzol als Prototyp einer grossen Anzahl entsprechender Doppelverbindungen erscheint. Der Verf. beschreibt noch *Diazobenzol-Amidobrombenzol* $\left.\begin{matrix}C_6H_4N_2\\C_6H_3Br(H_2N)\end{matrix}\right\}$ aus Bromanilin und Salpetersäure-Diazobenzol, und *Diazobenzol-Amidotoluol* $\left.\begin{matrix}C_6H_4N_2\\C_7H_7(H_2N)\end{matrix}\right\}$ aus Toluidin und Diazobenzol entsprechend obiger Gleichung entstanden. Ohne gleichzeitige Bildung eines salpetersauren Salzes, sondern einfach durch directe Addition von Salpetersäure-Diazobenzol zu Naphtalidin entsteht *Salpetersäure-Diazobenzol-Amidonaphtol* $\left.\begin{matrix}C_6H_4N_2\\C_{10}H_7(H_2N)\end{matrix}\right\}NHO_3$, in prachtvoll grasgrünen, im durchfallenden Lichte rubinroth erscheinenden Prismen, aus denen man durch Kali oder Ammoniak *Diazobenzol-Amidonaphtol* $\left.\begin{matrix}C_6H_4N_2\\C_{10}H_9N\end{matrix}\right\}$ abscheiden kann. Diese Körper krystallisiren sämmtlich meist in gelben Blättern, letzterer in rubinrothen, glänzenden Prismen oder Säulen, die von Alkohol und Aether sehr leicht mit gelber Farbe aufgelöst werden.

Die Verbindungen des Diazobenzols mit den Amidosäuren zeigen keinen salzartigen Charakter, sondern sind einfache Substanzen, die mit Platinchlorid homogene Doppelverbindungen geben und sich ausserdem auch, ganz wie einfache organische Säuren, mit Basen zu salzartigen Verbindungen vereinigen.

Diazobenzol-Amidobenzoësäure $\left.\begin{matrix}C_6H_4N_2\\C_7H_5(H_2N)O_2\end{matrix}\right\}$ entsteht durch einfaches Vermischen der wässrigen Lösung von Salpetersäure-Diazobenzol und Amidobenzoësäure, wobei sie als hellgrüner, krystallinischer Niederschlag erhalten wird, der aus Aether umkrystallisirt wird. Die Bildung dieser Verbindung geschieht nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Salpetersäure-Diazobenzol.}}{C_6H_4N_2, NHO_3} + 2\,\underset{\text{Amidobenzoë-säure.}}{C_7H_7NO_2} = \underset{\text{Diazobenzol-Amidobenzoësäure.}}{C_{13}H_{11}N_3O_2} + \underset{\text{Salpetersäure-Amidobenzoësäure.}}{C_7H_7NO_2, NHO_3}$$

Die Lösungen der Diazobenzol-Amidobenzoësäure geben mit allen schweren Metallsalzen unlösliche Niederschläge. Mit Platinchlorid erhält man ein Doppelsalz von der Formel $C_{13}H_{11}N_3O_2$, 2HCl, $2PtCl_2$.

Die Salze dieser Säure gedenkt der Verf. später zu beschreiben, zugleich mit denen der analogen Säuren, wie z. B. Diazobenzol-Amidotoluyl- und Diazobenzol-Amidoanissäure, die mit der Diazobenzol-Amidobenzoësäure eine grosse Aehnlichkeit besitzen.

Aus den Aethern der Amidobenzoësäure und aus Diazobenzol entstehen ebenfalls Verbindungen, von denen der Verf. den *Diazobenzol-Amidobenzoësäureäther* $\left.\begin{matrix}C_6H_4N_2\\C_7H_4(C_2H_5)(H_2N)O_2\end{matrix}\right\}$ beschreibt. Hellgelbe Blätter oder nadelförmige Krystalle, die sich sehr leicht in Alkohol und

Aether löslich sind. Mit Platinchlorid entsteht ein weissgelber Niederschlag von der Formel $C_{15}H_{15}N_3O_2$, 2HCl, $2PtCl_2$.

Imidoverbindungen des Diazobenzols. Mit diesem Namen bezeichnet der Verf. Verbindungen, die durch Einwirkung von Ammoniak, Aethylamin und ähnlichen organischen Basen auf das Perbromid des Diazobenzols ($C_6H_4N_2$, HBr, Br_2) entstehen. Diese Körper sind Flüssigkeiten, die destillirbar sind und sich bezüglich ihres betäubenden Geruchs gewissen Pflanzenbasen, wie Coniin und Nicotin, nicht unähnlich verhalten. Sie sind jedoch ganz indifferenter Natur und können sich weder mit Säuren noch mit Basen verbinden. *Diazobenzolimid*, $C_6H_5N_3 = (C_6H_4N_2)''\left\{\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}N$. Wird Dibrom-Bromwasserstoff-Diazobenzol in wässriges Ammoniak eingetragen, so scheidet sich unter Wärmeentwickelung ein schweres, durch fremde Beimischung stark braungefärbtes Oel ab. Man kann dasselbe durch mehrmalige Destillation mit Wasser vollkommen rein, von schwach gelblicher Farbe erhalten. Es besitzt einen betäubend aromatisch-ammoniakalischen Geruch und kann bei gewöhnlichem Luftdrucke nicht destillirt werden, da es explodirt. Im luftleeren Raume ist es ohne Zersetzung flüchtig. — Das *Aethyldiazobenzolimid* $(C_6H_4N_2)''\left\{\begin{matrix}\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$ wird wie der vorige Körper nur mittels Aethylamin erhalten und gleicht dem Diazobenzolimid ausserordentlich.

Das Molekül des Diazobenzols zeigt grosse Neigung zu Umsetzungen, deren Producte theils neue eigenthümliche Verbindungsformen, theils zu der Phenyl- und Benzolgruppe gehörige Körper sind. Die Verbindungen des Diazobenzols mit Säuren zerfallen, wie schon früher erwähnt, durch kochendes Wasser in die entsprechende Säure, Stickstoff und Phenylsäure. Unterwirft man eine alkoholische Lösung des Salpetersäure-Diazobenzols der Destillation, so bleibt Dinitrophenylsäure zurück, unterbricht man die Destillation früher, so enthält die rückständige Flüssigkeit Nitrophenylsäure oder eine Mischung davon mit Phenylsäure und freier Salpetersäure. In allen Fällen findet sich im Destillate Benzol, und es geht aus diesen Angaben hervor, dass bei Einwirkung des Alkohols auf Salpetersäure-Diazobenzol gleichzeitig zwei Zersetzungen eintreten:

$$\text{I. } C_6H_4N_2, NHO_3 + \underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6O} = \underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} + \underset{\text{Aldehyd.}}{C_2H_4O} + N_2 + NHO_3$$

$$\text{II. } C_6H_4N_2, NHO_3 + H_2O = \underset{\text{Phenylsäure.}}{C_6H_6O} + N_2 + NHO_3$$

Die auftretende Mono- und Dinitrophenylsäure sind natürlich secundäre Zersetzungsproducte. Schwefelsäure-Diazobenzol giebt unter gleichen Umständen fast nur Benzol. Salpetersäure, selbst rauchende, ist fast ohne Einwirkung auf Salpetersäure-Diazobenzol. Erst beim Kochen entsteht, je nachdem die Säure schwächer oder stärker ist, Tri- Di- oder Nitrophenylsäure.

Erwärmt man Schwefelsäure-Diazobenzol mit einer geringen Menge englischer Schwefelsäure, so tritt alsbald heftige Stick

entwickelung ein, und man erhält im Rückstande neben Schwefelsäure eine neue organische Sulphosäure. Beide lassen sich durch Baryt trennen, wobei man das Bariumsalz der neuen Säure in weissen, wohlausgebildeten Prismen erhält, die in heissem Wasser leicht löslich sind. Ihre Zusammensetzung ist bei 160° getrocknet: $C_6H_6Ba_2S_2O_8$. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz enthält noch $3^1/_2$ Molekül Krystallwasser. Aus dieser Formel leitet sich für die entsprechende Säure der Ausdruck $C_6H_8S_2O_8$ ab. Der Verf. nennt dieselbe *Disulphophenylensäure*, da er sie als Verbindung des hypothetischen Kohlenwasserstoffes *Phenylen* C_6H_4 mit 2 Molekülen Schwefelsäure (C_6H_4, $2SH_2O_4$) betrachtet. Die Darstellung dieser Säure aus dem Barytsalze geschieht sehr leicht durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure und Concentriren des Filtrats bis zur Syrupsconsistenz, aus welchem dann über Schwefelsäure allmälig die Säure in warzigen Gebilden auskrystallisirt. Ausser dem erwähnten Bariumsalze besteht noch ein anderes mit 3 Atomen Barium = C_6H_4, $S_2HBa_3O_8$, das man durch Erwärmen des Salzes mit 2 Ba oder der freien Säure selbst mit Barytwasser erhält. Dieses Salz besitzt eine grössere Löslichkeit in Wasser und eine stark alkalische Reaction, die auch nicht durch Kohlensäure verschwindet. Genauere Angaben über andere Salze derselben Säure behält sich der Verf. vor. Nach der Analyse des Silbersalzes, dessen Formel zu $C_6H_4S_2Ag_2O_7$ bestimmt wurde, scheint es, dass die Säure in verschiedenen Basicitätszuständen auftreten kann, da sie nach dem Bariumsalze vierbasisch: C_6H_4, $S_2H_4O_8$, nach dem Silbersalze zweibasisch C_6H_4, $S_2H_2O_7$ ist.

Trägt man eine Lösung von Schwefelsäure-Diazobenzol in wässriges Schwefelkalium ein, so wird es unter lebhafter Stickstoffentwickelung in ein gelbliches, ohne Zersetzung flüchtiges, übelriechendes Oel verwandelt, das, soviel der Verf. bis jetzt ermittelt hat, mit dem Benzylmercaptan Vogt's (*Centralbl. 1862. S. 81*) nicht identisch ist. Dasselbe Oel erhält man auch, wenn man das in Wasser vertheilte Goldsalz des Diazobenzols in einer Retorte mit Schwefelwasserstoff zersetzt und dann erhitzt, wobei es mit den Wasserdämpfen übergeht. Im Rückstande bleibt neben Schwefelgold etwas Chlorammonium und salzsaures Anilin. Behandelt man jedoch das trockene Goldsalz mit Schwefelwasserstoff, so tritt alsbald eine Explosion ein, nur wenn man eine äusserst geringe Menge in einer dünnen Lage zum Versuche anwendet, geht die Zersetzung ruhig vor sich. Der Rückstand besteht aus Schwefelgold und Diazobenzol, während Salzsäure entweicht. Die trockene Silberverbindung des Diazobenzols wird durch Schwefelwasserstoff in jedem Falle durch Explosion zerlegt, in feuchtem Zustande ist die Zersetzung ganz der bei der Goldverbindung entsprechend.

Iodwasserstoff bewirkt in einer wässrigen Lösung von Schwefelsäure-Diazobenzol ein Aufbrausen, wie Salzsäure mit Soda. Es entweicht Stickstoff, und es bleibt ein schweres braungefärbtes Oel zurück, das gereinigt die Formel des *Iodbenzols* C_6H_5I ergab.

Durch Wasserstoff aus Schwefelsäure und Zink wird Diazo-

benzolimid in *Anilin* verwandelt, nach der Gleichung: $C_6H_5N_3 + 8H = C_6H_7N + 2NH_3$.

Beim Vermischen einer verdünnten wässrigen Lösung von Salpetersäure-Diazobenzol mit verdünnter Kalilauge entsteht nicht Diazobenzol, sondern es tritt eine Gasentwickelung ein, wobei sich ein braunrother, amorpher Körper abscheidet. Diese Zersetzung ist in der Kälte oft nach Wochen noch nicht vollendet, während sie in der Wärme rasch verläuft. In der Mutterlauge findet sich salpetersaures Kalium. Das rothbraune Zersetzungsproduct bleibt stets von harzartiger Beschaffenheit und zeigt sich beim Pulverisiren sehr elektrisch. Kochende Salzsäure verwandelt es in eine gelbe, krystallisirende Verbindung, Alkalien sind ohne Einwirkung.

Der braunrothe Körper tüchtig mit Wasser gewaschen, mit Alkohol, in dem er unlöslich ist, ausgekocht, darauf in Aether gelöst und verdunstet, besitzt die Formel $C_{24}H_{18}N_2O$. Seine Bildung aus Diazobenzol kann durch die Gleichung $4C_6H_4N_2 + H_2O = C_{24}H_{18}N_2O + 6N$ ausgedrückt werden. Bedeutend complicirter ist die Reaction, wenn man statt wässriger alkoholische Kalilauge mit der wässrigen Lösung des Diazobenzols zusammenbringt. Es bilden sich dann neben der braunrothen Substanz noch zwei Kohlenwasserstoffe, nämlich Benzol und das von Fittig entdeckte *Phenyl*, von dessen unzweifelhafter Anwesenheit sich der Verf. durch Vergleichung der Eigenschaften mit dem ihm von Fittig selbst übersandten Phenyl aus Brombenzol überzeugte. Mit Berücksichtigung dieser Zersetzungsproducte muss man für die Reaction drei Gleichungen aufstellen:

I. $C_6H_4N_2 + C_2H_6O = C_6H_6 + C_2H_4O + N_2$
Diazobenzol Alkohol Benzol Aldehyd.*

II. $2C_6H_4N_2 + C_2H_6O = C_{12}H_{10} + C_2H_4O + N_4$
Phenyl.

III. $4C_6H_4N_2 + H_2O = C_{24}H_{18}N_2O + N_6$
Braunrothe Substanz.

Bei Anwendung von Ammoniak in wässriger Lösung sind die Erscheinungen ganz analog. Die braunrothe Masse besteht aber aus einem in Alkohol sehr schwer löslichen, mit dem vorigen identischen Körper $C_{24}H_{18}N_2O$ und einem in Alkohol leicht löslichen Körper, der in gelben Blättchen krystallisirt erhalten werden kann, und unzweifelhaft Diazo-Amidobenzol ist. Die Bildung desselben erfolgt nach der Gleichung $2C_6H_4N_2 + NH_3 = N_2 + C_{12}H_{11}N_3$ (Diazo-Amidobenzol.)

Weniger einfach ist die Umsetzung, wenn Ammoniak und Salpetersäure-Diazobenzol in sehr concentrirter Lösung auf einander wirken. Giesst man eine in der Kälte gesättigte Lösung des letzteren tropfenweise und unter Abkühlung in Ammoniakflüssigkeit von 0,880 spec. Gew., so scheidet sich eine hellgelbe Substanz ab, die sich jedoch alsbald unter Gasentwickelung in eine bröckliche braunrothe Masse umwandelt, die zum grössten Theile aus Diazo-Amidobenzol und dem

* Der Aldehyd wurde hier, wie in den anderen Fällen, mit Sicherheit durch de Geruch erkannt.

Körper $C_{24}H_{18}N_2O$ besteht. Eine dritte Verbindung findet sich in der intensiv gelbgefärbten, ammoniakalischen Flüssigkeit in Auflösung, die man durch Verdunsten der abfiltrirten Lösung in Krystallen erhalten kann. Dieselbe explodirt durch Wärme oder Erschütterung mit der äussersten Heftigkeit, wird von Alkohol und Aether schon in der Kälte unter Gasentwickelung gelöst und ist in Wasser unlöslich. Verdünnte Kalilauge nimmt sie unverändert auf, ohne eine bestimmte Verbindung damit zu bilden, Säuren scheiden aus dieser Lösung die Verbindung unverändert als gelben, krystallinischen Niederschlag ab. Kochende Mineralsäuren spalten die Substanz geradeauf in Phenylsäure, Anilin und Stickstoff. Die quantitative Bestimmung des Letzteren, sowie die Wägung des Anilins gab dem Verf. einen Anhaltepunkt zur Bestimmung der Formel, die natürlich bei einem so überaus explosiven Körper nicht durch Verbrennungsanalyse gefunden werden kann. Hiernach ist die Formel $C_{12}H_{13}N_5O$, und die erwähnte Spaltung geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$\underset{\text{Neue Verbindung}}{C_{12}H_{13}N_5O} = \underset{\text{Phenylsäure}}{C_6H_6O} + \underset{\text{Anilin.}}{C_6H_7N} + N_4$$

Die Zersetzung, welche diese explosive Verbindung durch Alkohol erleidet, scheint weniger glatt zu sein. Das alkoholische Destillat enthält geringe Mengen Benzol, und im Rückstande scheint Diazo-Amidobenzol zu sein. Die rationelle Constitution dieser Verbindung ist dem Verf. nicht klar, ihre Bildung erfolgt jedoch nach der Gleichung $2C_6H_4N_2 + NH_3 + H_2O = C_{12}H_{13}N_5O$.

Vermischt man eine wässrige Lösung von Salpetersäure-Diazobenzol mit geschlämmtem Bariumcarbonat, so zersetzt sie sich unter schwacher Gasentwickelung nach mehreren Tagen vollständig. Es entsteht dabei eine gelbe oder rothbraune krystallinische Masse, die zwei Verbindungen enthält. Die eine lässt sich durch eine geringe Menge kalten Alkohol ausziehen, und wird gereinigt, indem man den Rückstand des alkoholischen Auszugs nach dem Verdampfen in Ammoniak löst und die fitrirte Lösung mit Salzsäure versetzt, welche die Verbindung krystallinisch wieder abscheidet. Ihre Formel ist $C_{12}H_{10}N_2O$, und da sich diese Formel in $C_6H_6O + C_6H_4N_2$ zerlegen lässt, so nennt sie der Verf. *Phenol-Diazobenzol*, ohne jedoch mit dieser Bezeichnung eine unzweifelhafte Ansicht über die Constitution ausdrücken zu wollen. In kaltem Wasser ist dieser Körper fast unlöslich, kochendes Wasser nimmt eine geringe Menge davon auf, die beim Erkalten, wenn auch in sehr kleinen, so doch scharf ausgeprägten, rhombischen Prismen mit violettem Schiller wieder auskrystallisirt. Zwischen 148—154° schmilzt er zu einem braungelben Oele, das sich in höherer Temperatur unter Bildung gelber Dämpfe, aber ohne Verpuffung zersetzt. Obwohl das Phenol-Diazobenzol sich mit gewissen Metallen zu salzartigen Verbindungen vereinigt, so ist doch der Säurecharakter sehr schwach, so dass es nicht einmal die kohlensauren Salze zu zersetzen vermag. — Silberphenol-Diazobenzol $C_{12}H_9AgN_2O$ entsteht aus ammoniakalischer Phenol-Diazobenzollösung und Silbernitrat als gelber, bisweilen scharlachrother, amorpher Niederschlag.

Es verpufft sehr leicht. — *Bleiphenol-Diazobenzol* ist ebenfalls ein gelber, amorpher Niederschlag.

Die zweite in Alkohol unlösliche Verbindung, die sich neben dem Phenol-Diazobenzol bildet, wird durch Auflösen in Kalilauge und Fällen des Filtrats mit Salzsäure gereinigt. Ihre Formel ist $C_{18}H_{14}N_4O = C_6H_6O + 2C_6H_4N_2$, weshalb sie der Verf. *Phenol-Didiazobenzol* nennt. Der Schmelzpunkt liegt bei 131°, und der Körper ist durch die Eigenschaft ausgezeichnet, in den verschiedensten Formen krystallisiren zu können. Das Phenol-Didiazobenzol ist fast ganz neutral, nur seine Löslichkeit in verdünnter Kalilauge erinnert noch an seinen Säurecharakter.

Die Einwirkung von kohlensaurem Kalium auf Salpetersäure-Diazobenzol ist analog der durch kohlensaures Barium. Jedoch entsteht dabei kein Phenol-Diazobenzol, sondern neben der rothbraunen, amorphen Substanz $C_{24}H_{18}N_2O$ nur Phenol-Didiazobenzol.

Wie früher bemerkt wurde, verpufft die Platinverbindung des Diazobenzols. Man muss sie daher, um ihre Zersetzungsproducte studiren zu können, mit ungefähr der 10fachen Menge Soda mischen und das Gemisch vorsichtig in einer Retorte erhitzen. Es entwickelt sich Gas und hierauf destillirt ein öliger Körper über, der Chlorbenzol C_6H_5Cl ist. Ebenso zersetzt sich auch das Bromwasserstoff-Diazobenzol-Platinbromid, indem Brombenzol entsteht. Die Gleichung für diese Zersetzung, wie für die des Chlorwasserstoff-Diazobenzol-Platinchlorides ist:

$$C_6H_4N_2, HBr, PtBr_2 = C_6H_5Br + N_2 + Br_2 + Pt.$$

Der Verf. hat schliesslich noch einen Versuch gemacht, um äthylirte Diazobenzolverbindungen zu gewinnen. Es wurde zu diesem Zwecke salpetersaures Aethylanilin denselben Bedingungen ausgesetzt, unter denen aus gewöhnlichem Anilin Salpetersäure-Diazobenzol entsteht. Es wurde jedoch blos die letztgenannte Verbindung erhalten, und es lässt sich daher die Einwirkung der salpetrigen Säure auf salpetersaures Aethylanilin durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underset{\text{Salpetersaures Aethyl-anilin}}{C_6H_6(C_2H_5)N, NHO_3} + NHO_2 = \underset{\text{Salpetersäure-Diazobenzol.}}{C_6H_4N_2, NHO_3} + \underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6O} + H_2O$$

(*Ann. d. Ch. u. Pharm. Bd. 137. Hft. 1. S. 39. Januar 1865.*)

Ueber Capryl- und Oenanthyl-Alkohol,

von Ernst T. Chapman.

Bei der Destillation von Ricinusöl mit überschüssigem Alkali erhielt Bouis eine Substanz, die er bald für Oenanthyl- bald für Caprylalkohol ansah. Spätere Untersuchungen über denselben Gegenstand lieferten zwar ein bei 178° siedendes Product, dessen Dampfdichtebestimmung und Analyse jedoch verschiedene Resultate ergaben.

Mit der Absicht diese Eigenthümlichkeit aufzuklären und d fraglichen Alkohol darzustellen, verseifte der Verf. Ricinusöl mit So

schied die Seife auf gewöhnliche Weise ab und erhitzte sie mit ungefähr mit $^1/_3$ ihres Gewichts kaustischer Soda, bis Alkoholgeruch bemerkbar wurde, in einer Retorte. Das Destillat bestand aus Wasser und einem öligen Producte, das mit einer concentrirten Lösung von zweifach Schwefelnatrium geschüttelt und dann 24 Stunden lang stehen gelassen wurde. Um das Feste von dem Flüssigen zu trennen, wurde hierauf die Masse durch Filtrirzeug hindurchgedrückt und der ölige Theil der Flüssigkeit getrennt, getrocknet und destillirt. Das Sieden begann unter 100°, der grösste Theil ging jedoch zwischen 170 und 180° über, worauf das Thermometer langsam, ohne wieder constant zu werden, bis zum Siedepunkte des Quecksilbers stieg.

Das zwischen 178 und 180° übergehende Oel ergab bei der Analyse die Formel $C_8H_{18}O$. In der Meinung, die Substanz könnte noch mit einem Kohlenwasserstoffe von demselben Siedepunkte verunreinigt sein, suchte der Verf. mittels Phosphor und Iod daraus das Radical-Iodid darzustellen. Er erhielt eine bei 212° siedende Masse, die mit kaustischem Kali den Alkohol regenerirte, der nun bei 182° siedete. Aus diesem Producte stellte der Verf. ferner mit Phosphorsuperchlorid Caprylchlorid dar, welches normal bei 175° siedete, und verwandelte dasselbe ebenfalls wieder in Alkohol, der gleichfalls, wie der aus dem Iodid erhaltene, bei 182° siedete. Bei der Verbrennung ergab jedoch auch dieses Product, wenngleich einige Grade höher siedend, dieselben Werthe und folglich dieselbe Formel $C_8H_{18}O$, mit der auch die ausgeführten Dampfdichte-Bestimmungen in Uebereinstimmung stehen.

Dass der erhaltene Körper wirklich Caprylalkohol sei, stellte der Verf. ferner noch dadurch fest, dass er daraus ein Bromid und mit dessen Hülfe ein Amin darstellte, das sich als Tricaprylamin $C_{24}H_{51}N$ auswies.

Wie früher erwähnt, beginnt die Hauptmasse des bei der Destillation von Ricinusöl mit Alkali erhaltenen Oels bei 170° zu sieden. Die Masse, welche zwischen 170 und 178° übergeht (wo dann der Caprylalkohol zu destilliren beginnt), zeigt jedoch keinen bestimmten und constanten Siedepunkt. Der Verf. vermuthete daher, dass sie ein Gemenge von Oenanthyl- und Caprylalkohol mit einem Kohlenwasserstoffe sein könne. Nachdem letzterer entfernt war*, wurde das ölige Product getrocknet und fractionirt destillirt. Zwischen 166 und 170° ging ungefähr die Hälfte über, dann stieg das Thermometer auf 175°, bei welcher Temperatur der Rückstand destillirte. Derselbe bestand augenscheinlich aus Caprylchlorid und wurde nicht weiter untersucht. Die erste Fraction wurde dagegen nochmals fractionirt, wobei die Hauptmasse zwischen 168 und 170° überging. Nachdem dieser Theil mit Kali digerirt worden war, erhielt man ein Product, das bei 173° siedete. Die eine Verbrennung, die damit gemacht wurde, gab nicht genau die Formel des Oenanthylalkohols $C_7H_{16}O$, war indess hinreichend genau, um zu der Ansicht zu berechtigen, dass die Abweichun-

*glassung einer Druckzelle in der Originalabhandlung ist diese Stelle geworden. Der Bearb.

gen von kleinen Verunreinigungen von Caprylalkohol herrühren mussten. Diese Ansicht wurde ferner noch durch die Platinbestimmung des daraus auf gewöhnliche Weise dargestellten Amin-Platindoppelsalzes bestätigt, indem dabei ein Werth erhalten wurde, der zwischen dem des Tricaprylamin- und dem des Triönanthylaminsalzes ziemlich in der Mitte lag.

Durch die Einwirkung von Caprylbromid auf Kalium-Caprylalkoholat erhielt der Verf. den Caprylāther, der bei 53° siedet und eine der Formel $\left.\begin{matrix}C_8H_{17}\\C_8H_{17}\end{matrix}\right\}O$ entsprechende Zusammensetzung besitzt.

Um den synthetisch aus Petroleum dargestellten Caprylalkohol mit dem aus Ricinusöl erhaltenen zu vergleichen, bereitete der Verf. aus dem zwischen 115 und 120° siedenden Theil des Canadischen Petroleums Caprylchlorid und stellte daraus den Alkohol dar. Sowohl die Vergleichung der Eigenschaften als die Analyse und Bestimmung der Dampfdichte zeigten keinen Unterschied mit dem Alkohol aus Ricinusöl.

Die Zersetzung des Ricinusöles durch Kali ist indess nicht so einfach, wie man gewöhnlich annimmt. Es bilden sich neben den beschriebenen Alkoholen noch mehrere andere Körper und die Zusammensetzung des Destillats ist auch keineswegs immer dieselbe. So fand der Verf. z. B., dass bei einer Destillation des Oeles mit Alkali beinahe die sämmtlichen Producte mit Schwefelnatrium in Verbindung traten, mit dem sie, wie oben erwähnt, geschüttelt wurden. (*Journ. of the chem. Soc. 2 Ser. Vol. III. p. 290. Nov. 1865.*)

Ueber die Asphyxie der Blätter,

von V. Jodin.

Zur Lösung dieser Frage bediente sich der Verf. zweier Methoden, indem er 1. die Blätter in eine umgekehrte, mit Quecksilber gefüllte Röhre brachte, sie darin eine beliebig lange Zeit im Dunkeln aufbewahrte, dann aber eine Atmosphäre aus Luft und Kohlensäure gemischt hineindringen liess und dem Lichte aussetzte, oder 2. indem er die Blätter längere Zeit in eine begrenzte Atmosphäre eines inactiven Gases, wie Wasserstoff, oder eines activen, wie atmosphärische Luft, brachte. Nach längerer Aufbewahrung im Dunkeln setzt man wieder dem Lichte aus, nachdem man die Atmosphäre wieder durch ein Gemenge von Luft und Kohlensäure erneuert hat. Freilich sind alle diese Versuche ausgeführt, ehe der Verf. aus den Arbeiten von Boussingault die giftige Wirkung des Quecksilbers auf die Blätter kennen gelernt hatte (vergl. *Centralbl. 1865. S. 1154*), und er hat daher keinerlei Massregeln getroffen, um sie diesen schädlichen Einflüssen zu entziehen.

Die Resultate, zu denen der Verf. gelangt ist, bestehen wesentlich in Folgendem: Lässt man ein Blatt längere Zeit unter Quecksilber oder in einer Wasserstoffatmosphäre, also vom Sauerstoff ausgeschlos-

sen, im Dunklen, so verliert es seine Fähigkeit Kohlensäure zu zersetzen und stirbt an Asphyxie. Die Zeit, welche dazu nöthig ist, hängt von der Art des Blattes, seinem Alter und der Temperatur ab. Ein Hollunderblatt war schon nach 24stündigem Eintauchen in Quecksilber asphyxirt, ein Lorbeerblatt dagegen noch nicht nach 39 Stunden.

Der letzte physiologische Act eines durch Asphyxie sterbenden Blattes ist die Ausgabe einer gewissen Menge Kohlensäure. Ein Kirschlorbeerblatt z. B., welches durch 89stündiges Eintauchen in Quecksilber vollständig seine zersetzende Wirkung verloren hatte, gab noch 1,7 C.-C. Kohlensäure aus. Ein anderes Blatt, das gleichfalls vollkommen asphyxirt war, gab bei einem nochmaligen Eintauchen in Quecksilber auf 3 oder 4 Tage noch 7,9 C.-C. Gas aus.

Das Eintauchen in Quecksilber schadet einem Blatte weniger, wenn man diesen Zustand von Zeit zu Zeit unterbricht, dadurch, dass man demselben Gelegenheit giebt seine zersetzende Function auszuüben, als wenn der Aufenthalt des Blattes im Quecksilber ein continuirlicher ist. Als der Verf. z. B. ein Blatt 75 Stunden lang in Quecksilber eingetaucht liess, diese Zeit jedoch in fünf Perioden von je 15 Stunden theilte, zwischen denen er es allemal $9^1/_2$ Stunden lang dem Lichte ausgesetzt liess, producirte das Blatt im Schatten noch 0,78 C.-C. Sauerstoff auf den Quadrat-Centimeter, während Boussingault 1,14 C.-C. unter den geeignetsten Bedingungen gefunden hat.

Wie ist nun diese augenscheinliche Unwirksamkeit des Quecksilbers auf die Zersetzungsfunction der Blätter zu erklären, gegenüber den Versuchen Boussingault's, die einen so schädlichen Einfluss ergeben haben? Der Verf. glaubt, dass die Wirkungen des Quecksilberdampfes blos während der Nacht schädlich sind, wenn das Blatt Sauerstoff absorbirt und Kohlensäure producirt, dass aber am Tage, wo der umgekehrte Process stattfindet, das Blatt diesem schädlichen Einflusse entzogen ist. Während nämlich bei Boussingault's Versuchen das Blatt längere Zeit sich in einer durch Quecksilberdämpfe begrenzten Luftatmosphäre im Dunkeln befand, konnten die Blätter, die bei des Verf. Versuchen in Quecksilber eingetaucht waren, überhaupt gar nicht athmen und blieben so auch vor den schädlichen Einflüssen des Quecksilberdampfes bewahrt. Brachte man dann die Blätter unter günstigere Bedingungen, so zersetzten sie im Lichte Kohlensäure oder zeigten sich abgestorben, wenn der Aufenthalt im Quecksilber zu lange gedauert hatte, aber nicht wegen Vergiftung durch Quecksilber, sondern wegen des durch zu lange Entziehung des Sauerstoffs hervorgerufenen asphyktischen Zustands.

Je höher die Energie der Athmungsfunction ist, desto schneller tritt wahrscheinlich eine Vergiftung mit Quecksilber ein. Ein Blatt, welches bei einem Versuche in einer Atmosphäre über Quecksilber während 24 Stunden nur 1,4 C.-C. Sauerstoff verbraucht hatte, zeigte nach Ablauf derselben noch einen Rest seiner Zersetzungskraft und dankte diesen Rest wahrscheinlich seiner schwachen Respiration. Ein

anderes Blatt, welches den ganzen Sauerstoff seiner Atmosphäre verbraucht hatte, war dagegen vollkommen abgestorben. (*Compt. rend. T. 61. p. 911. Nov. 1865.*)

Zur Geschichte des Allylens,

von Oppenheim.

Einwirkung von Sauerstoffsalzen auf die Iod-, Brom- und Iodwasserstoffverbindungen des Allylens. — *Allyleniodür* $C_3H_4I_2$ ist ein wenig gefärbtes, bei 198° siedendes Oel. Dichte 2,62. Durch Licht wird es gebräunt, durch Silbersalze sehr schwer angegriffen, bei höherer Temperatur dadurch fast ganz verkohlt. Eine alkoholische Lösung von essigsaurem Kali giebt damit freies Allylen in Essigsäure, welche mit dem Alkohole Essigäther bildet. Zur Entstehung der letzteren wird Wasserstoff gebraucht, und deshalb muss ein Theil des Iodallylens zu $C_3H_2I_2$ oder C_3HI etc. reducirt worden sein. Man hat bis jetzt indess Körper von solcher Zusammensetzung noch nicht beobachtet.

Das *Allylendibromür* verhält sich gegen Silbersalze wie das vorige.

Das *Allylentetrabromür* reagirt auf alkoholisches, essigsaures Kali wie folgt:

$$C_3H_4Br_4 + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O = C_3H_3Br_3 + KBr + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Hierbei verhält sich das Tetrabromür nicht wie das Bromür eines Kohlenwasserstoffes, sondern wie das Bromhydrat eines bromirten Kohlenwasserstoffes, nämlich wie *Bromwasserstoff-Brompropylen*. Das Brom der Allylenbromüre ist ebenso fest an den Kohlenstoff wie an den Wasserstoff gebunden, d. h. es ist ins Radical eingetreten. Deshalb verhalten sich auch die Bromüre und Iodüre des Allylens wie Substitutionsproducte, welche ihr Brom nicht gegen den Rest HO austauschen.

Das *Tribrompropylen*, welches bei obiger Reaction entsteht, ist eine farblose, sehr beständige Flüssigkeit, siedet bei 183—185° und unterscheidet sich hierdurch von seinem Isomeren, welches Liebermann neuerlich entdeckt hat, indem er Allylensilber (C_3H_3Ag) mit Brom behandelte. Dieser Körper, welcher seiner Entstehung zufolge als das Dibromür des Monobrompropylens C_3H_3Br, Br_2 betrachtet werden kann, zersetzte sich beim Sieden vollständig.

Mit Brom gemischt, zersetzt sich das Tribrompropylen im Lichte, es verwandelt sich langsam in eine feste, in Alkohol wenig, in Aether und Schwefelwasserstoff leicht lösliche Masse: *Tribrompropylendibromür* $C_3H_3Br_3$, Br_2; dasselbe krystallisirt aus der ätherischen Lösung in schönen, durchsichtigen, gefärbten, stark glänzenden, bis 3 Millimeter langen Prismen.

Um das Allylen mit Iodhydrat zu verbinden, brachte der Verf.

eine concentrirte Lösung dieser Säure in mit Allylen gefüllte Ballons. Die Vereinigung findet unter Wärmeentwickelung statt; es bildet sich *Allylendiiodhydrat* C_3H_4, I_2H_2, ein schweres Oel von eigenthümlichem Geruche, welches sich beim Sieden unter Abscheidung von viel Iod zersetzt. Dichte 2,15. Essigsaures Kali verwandelt den Körper in eine harzige Masse, welche sich aller Untersuchung entzieht. Alkoholisches Kali verwandelt das Diiodhydrat in *Allylenmonoiodhydrat* C_3H_4, IH, eine bei 93—103° siedende Flüssigkeit; hierin ähnelt diese Verbindung ihrem Isomeren, dem *Allyliodür*, von dem sie sich durch den Geruch und durch ihr Verhalten zu Brom unterscheidet. Sie in ein festes Tribromür zu verwandeln wollte nicht gelingen. (*Compt. rend T. 61. p. 855. Novembre 1865.*)

Kleine Mittheilungen.

Ein neues Reagens zur Trennung von Calcium und Magnesium, von Ed. Sonstadt. Eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem Kalke bleibt vollkommen klar, wenn man ein gleiches Volumen einer gesättigten Lösung von wolframsaurem Natron zufügt. Beim Erwärmen auf ungefähr 42° entsteht jedoch ein dichter Niederschlag. Diese Reaction ist so scharf, dass sie noch erkennbar bleibt, wenn das Verhältniss der Kalklösung wie 1 : 114000 ist. Eine Lösung von Chlorcalcium verhält sich ebenso. Eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia wird nicht durch wolframsaures Natron gefällt. Sind die Lösungen jedoch sehr concentrirt, so erhält man beim Erwärmen derselben eine Krystallisation, die sich nur sehr schwer und auch nicht ganz vollständig in Wasser löst. Eine Flüssigkeit, die in 2000000 Th. Wasser 35 Th. schwefelsaure. Kalk und 33849 Th. schwefelsaure Magnesia enthielt, liess beim Erwärmen auf 70° einen vollkommen deutlichen Niederschlag fallen. Eine andere ganz gleiche Lösung, die aber kein Magnesiasalz enthielt, gab dagegen eine schnellere und deutlichere Reaction schon bei niedrigerer Temperatur. Nichtsdestoweniger bleibt die Thatsache bestehen, dass man in einer Flüssigkeit, die auf ungefähr 56000 Th. 1 Th. Kalksals und ungefähr 1000 Th. Magnesiasals enthält, ersteres Salz noch deutlich erkennen kann.

Die Gegenwart von Ammoniaksalzen beeinträchtigt diese Reaction, noch mehr ist dies der Fall, wenn gleichzeitig freies Ammoniak vorhanden ist. Die Reaction wird dann erst deutlich, wenn die Kalklösungen $^1/_{600}$ bis $^1/_{1000}$ sind. Jedoch kann vollkommen genug Salmiak vorhanden sein, um die Fällung der Magnesia durch freies Ammoniak zu verhindern, auch kann das Ammoniak etwas überschüssig sein, ohne dass dadurch die quantitative Bestimmbarkeit des Kalks nach dieser Methode wesentlich beeinträchtigt würde. Als weitere Vorsichtsmaassregeln bei Ausführung der Operation bezeichnet der Verf., dass man das Becherglas, in welchem man die Fällung vornehmen will, vorher erst mit einem mit Oel befeuchteten Leder etwas ausreibt, weil sonst der Niederschlag sehr schwer aus dem Glase zu entfernen ist. Man darf nicht zu schnell filtriren, sondern muss mehrere Stunden damit warten, währenddem man die Flüssigkeit warm hält. Wenn der Niederschlag ausgewaschen ist, muss man ihn nochmals mit verdünnter Ammoniaklösung übergiessen, braucht aber dieses Filtrat nicht aufzuheben. Das Filter muss gesondert verbrannt werden, nachdem der Niederschlag soviel als möglich davon getrennt ist. Nach dem Glühen und Wägen muss man ferner den Niederschlag auf seine Reinheit prüfen, indem man ihn mit etwas starkem Ammoniak einige Zeit stehen lässt, und die ammoniakalische Lösung dann mit Säuren übersättigt. Entsteht hierdurch ein Niederschlag, so muss man das Verfahren mit Ammoniak wiederholen, und abermals glühen und wägen. Der geglühte Niederschlag muss ganz weiss sein.

Das Filtrat könnte nun gleich zur Bestimmung der Magnesia durch phosphorsaures Natron gefällt werden. Man thut aber besser, vorher die überschüssige Wolframsäure durch Kochen mit Salzsäure zu entfernen. (*Chem. News No. 274. p. 97. March 1865.*)

Ueber ein volumetrisches Verfahren zur Bestimmung des Kalksuperphosphats, von GEORGE JONES. Die Bestimmung des im sogenannten Kalksuperphosphat befindlichen löslichen phosphorsauren Kalks ist jedenfalls für Agriculturchemiker und Fabrikanten von grosser Wichtigkeit. Um dieselbe schnell ausführen zu können, verfährt der Verf. folgendermaassen: Zur Entfernung der jedem Superphosphate anhaftenden freien Schwefelsäure vermischt man 100 Gran der Probe mit 50 Gran feingepulverter Bleiglätte und kocht das Gemisch ungefähr $^1/_4$ Stunde lang mit einer kleinen Menge destillirtem Wasser. Das ganze Quantum wird dann auf 7000 Gran gebracht, gut durchgeschüttelt und filtrirt. Von dem Filtrate werden 1400 Gran = 20 Gran der Probe mit etwas Chlorcalcium-Lösung vermischt und durch eine titrirte Ammoniaklösung gefällt. Dann bringt man durch Wasserzusatz die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Quantum, filtrirt und titrirt in einem bekannten Bruchtheile des Filtrats das überschüssige Ammoniak zurück. Jedes Aequivalent des gefällten dreibasisch phosphorsauren Kalks erfordert zwei Aequivalente Ammoniak nach der Gleichung: $CaOPO_5 + 2CaCl + 2NH_4O = (CaO)_3PO_5 + 2NH_4Cl$. *(Chem. News No. 293. p. 13. July 1865.)*

Diffusion von Gasen durch unglasirtes Porcellan und durch Gummi, von G. F. ANSELL. Kittet man in die Mitte einer an beiden Enden offenen Glasröhre eine Platte von unglasirtem Porcellan fest ein und verschliesst das andere Ende durch eine dünne Gummiplatte, so bleibt Gas, welches man durch die Gummiplatte in den Raum zwischen dieser und der Porcellanplatte hat hinein diffundiren lassen, unverändert darin und übt eine bedeutende Kraft aus, wenngleich das andere Ende des Glascylinders vollkommen der Atmosphäre offen ist. Die Ursache dieser sonderbaren Erscheinung sucht der Verf. in der Existenz zweier Modificationen desselben Gases, von welchen die eine durch Gummi diffundirt, aber nicht durch unglasirtes Porcellan, und die andere umgekehrt durch letzteres geht, aber nicht durch ersteres. *(Chem. News No. 288. p. 269. June 1865.)*

Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf glühende Kohle, von Dr. G. LUNGE. WELTZIEN hat bekanntlich bei seinen Versuchen über denselben Gegenstand (vergl. *Centralbl. 1865. S. 287)* keine Spur eines Kohlenwasserstoffes dabei beobachten können. Der Verf., der denselben Process im Grossen vorgenommen hat, glaubt dabei Acetylen aufgefunden zu haben. Folgendes Verfahren führte in dieser Beobachtung: Nachdem das bei der Operation gebildete Cyanammonium in passenden Apparaten absorbirt worden ist, wird das unabsorbirte Gas durch mehrere Gefässe mit Wasser und schliesslich in den Ofen geleitet, um dort verbrannt zu werden. Einige von den Röhren waren aus Kupfer gemacht. Sobald der Verf. mit diesem Apparate zu arbeiten angefangen hatte, fanden täglich die heftigsten Explosionen statt, von denen er sich Anfangs keine Rechenschaft ablegen konnte, bis er durch die Entdeckung der explodirenden Eigenschaften, welche die Verbindung von Acetylen mit Kupfer besitzt, aufmerksam gemacht, die kupfernen Leitungsröhren durch eiserne ersetzte. Von diesem Zeitpunkte an fanden keine Explosionen mehr statt. In Betracht dieser Umstände glaubt der Verf. die Bildung von Acetylen bei diesem Processe für erwiesen ansehen zu dürfen. *(Chem. News No. 288. pag. 266. June 1865.)*

Ueber Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwässern, von L. CARIUS. Bei Gelegenheit einer Untersuchung der Mineralquellen des Inselbades bei Paderborn, bezüglich deren Details wir auf die Originalabhandlung verweisen müssen, macht der Verf. auf folgenden Punkt aufmerksam: Bei der Bestimmung der Gesammtmenge der Kohlensäure in bekannter Weise durch Fällung mit Chlorcalcium und Ammoniak ist es durchaus nöthig, einen grossen Ueberschuss der beiden letzteren Substanzen zu vermeiden, um genaue und zuverlässige Resultate zu erhalten. Eine Mischung von CaCl und NH_3 in Wasser verhält sich nämlich als NH_4Cl und CaHO. Durch einen reichlichen Zusatz von Chlorammonium kann man aber erhebliche Mengen von Kalk vor der Fällung durch kohlensaures Ammonium schützen. Versetzt man ferner eine verdünnte Lösung von Chlorcalcium und Ammoniak mit überschüssigem kohlensauren Ammonium, so fällt sofort kohlensaurer Kalk; stellt man aber den Versuch unter sonst gleichen Umständen mit grossem Ueberschuss

von Chlorcalcium und Ammoniak an, so entsteht der Niederschlag allmälig oder gar nicht. *(Ann. der Chemie u. Pharm. Bd. 137. Heft 1. S. 106.)*

Eine Verbindung von Quecksilber und Benzyl, $Hg(C_7H_7)_2$, erhielt CAMPISI auf sehr einfachem, später näher zu beschreibendem Wege. Dieselbe krystallisirt in weissen Nadeln, schmilzt über 200°, ist sehr wenig löslich in kaltem, löslicher in siedendem Alkohol, noch löslicher in Aether. *(Compt. rend. T. 61. p. 861. Novbr. 1865.)*

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

ANZEIGER.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

In allen Buchhandlungen ist zu haben:

LEHRBUCH
DER
EXPERIMENTALPHYSIK
VON
Dr. A. WÜLLNER.

Vollständig
2 Bände in 4 Abtheilungen,
153 Bogen gr. Lexicon-Format mit
circa 800 Holzschnitten und 2 lith.
Tafeln in Buntdruck.
Preis 11 Thlr. 20 Ngr.

Zweite Ausgabe,
gänzlich unverändert,
in 14 Monatslieferungen à 25 Ngr.
Erschienen sind 1—4. Lieferung.
Fortsetzung erfolgt regelmässig
jeden Monat.

Nach dem übereinstimmenden Urtheile der Kritik und der bedeutendsten Autoritäten auf diesem Gebiete nimmt dieses neueste Lehrbuch der Physik in wissenschaftlicher Beziehung den ersten Rang unter allen ähnlichen Erscheinungen ein. Prospectus in allen Buchhandlungen gratis.

— Verlag von B. G. Teubner in Leipzig. —

Aus dem Verlage der Grosse'schen Buchhandlung in Clausthal ist durch alle Buchhandlungen zu beziehen:

Leitfaden bei qualitativen und quantitativen Löthrohr-Untersuchungen. Zum Gebrauche beim Unterrichte und zum Selbststudium für Chemiker, Pharmaceuten, Mineralogen, Berg- und Hüttenleute und sonstige Techniker. Von Bruno Kerl. Zweite umgearbeitete Auflage. Mit 1 Figurentafel. 20 Ngr.

Das Verhalten der wichtigsten Säuren und Basen in ihren löslichen Salzen zu den Reagentien, mit Angabe der Farbe und Zusammensetzung der Niederschläge. Zwei Tabellen. Geordnet von Aug. Streng. 20 Ngr.

Die Aequivalent-Gewichte der einfachen Stoffe. Wandtafeln zum Gebrauche in chemischen Auditorien und Laboratorien. Herausgegeben von August Streng. 20 Ngr.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

1–8
12–44

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 8. Neue Folge. 11. Jahrg. 21. Februar 1866.

Inhalt. Beitrag zur Kenntniss der Sulphinverbindungen, von Dr. FRIEDRICH DEHN. — Ueber Erbinerde und Yttererde, von J. BAHR und R. BUNSEN. — Literarische Neuigkeiten.

Beitrag zur Kenntniss der Sulphinverbindungen,

von Dr. FRIEDRICH DEHN.

Erhitzt man gleiche Moleküle Aethylsulphür und Bromäthylen in zugeschmolzenen Röhren auf 124—130°, so färbt sich die Masse braun bis schwarz und trübt sich durch fein zertheilte kohlige Materie. Aus dem Producte kann man nur eine bei + 37° constant siedende Verbindung rein erhalten. Der Rest giebt weiter keine wohlcharakterisirte Verbindung. Anders fällt das Resultat aus, wenn man die Mischung von Aethylsulphür und Aethylenbromür mit dem halben bis gleichen Volumen Wasser erhitzt. Bei der Destillation des Röhreninhalts beginnt derselbe ebenfalls bei ungefähr 40° zu sieden und steigt ruhig bis auf 90°, wo dann der Rückstand heftig zu stossen beginnt. Unterwirft man den bis 60° übergegangenen Antheil mehrmals der fractionirten Destillation, so erhält man gleichfalls eine bei 37° siedende, mit der vorigen identische Flüssigkeit, die schwach obstartig riecht, in Wasser etwas löslich ist und bei + 9° das spec. Gewicht 1,4621 besitzt. Es ist nach der Analyse des Verf. Aethylbromür C_2H_5Br (gef. 22,39 C, 4,76 H, 73,33 Br; ber. 22,02 C, 4,59 H, 73,39 Br.)

Der nach dem Abdestilliren der unter 100° flüchtigen Producte bleibende Rückstand besteht aus einer dickflüssigen, öligen und einer überstehenden wässrigen Schicht. Man trennt Beide und erhält aus dem Oele in der Kälte einen Krystallbrei, der mit Aether einigemal gewaschen und zwischen Fliesspapier ausgepresst wird. Schliesslich krystallisirt man die Masse, wenn nöthig unter Zusatz von Thierkohle,

aus warmem Aether um. Die Eigenschaften, sowie die Analyse dieses Körpers zeigen, dass derselbe Aethylensulphür $(C_2H_4)_2S_2$ ist (gef. 40,28 C, 7,30 H, 53,10 S; ber. 40,00 C, 6,67 H, 53,33 S). In concentrirter Salpetersäure lösen sich die Krystalle unter Entwickelung rother Dämpfe zu einer intensiv-rothbraunen Flüssigkeit auf, die beim Abdampfen farblose Krystalle von Diäthylensulphoxyd $(C_2H_4)_2S_2$, O_2 giebt.

Die erste Phase der Einwirkung von Schwefeläthyl auf Aethylenbromür bei Gegenwart von Wasser geht demnach nach folgender Gleichung vor sich:

$$2\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}S + 2\,C_2H_4Br_2 = \begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}\Big\}S_2 + 4\,C_2H_5Br.$$

Die von dieser öligen Schicht getrennte wässrige Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade ziemlich eingedampft, um die darin enthaltenen flüssigen Verbindungen zu verjagen, dann lässt man erkalten, verdünnt mit etwa dem gleichen Volumen Wasser und filtrirt von den ausgeschiedenen, theerartigen Substanzen ab. Das Filtrat enthält neben viel Bromwasserstoff die entstandenen Sulphinverbindungen, deren Trennung nur auf folgende Weise gelingt. Man versetzt die warme, wässrige Lösung so lange mit feuchtem Silberoxyd, bis dieses in schwachem Ueberschusse vorhanden ist, filtrirt nach halbstündiger Digestion ab und entfernt aus dem Filtrate, wenn dieses sich noch als bromhaltig erweist, den Rest durch Silbersulphat und die Schwefelsäure nach dem Uebersättigen mit Salzsäure, mit einer genau ausreichenden Menge Chlorbarium, ohne dabei zu erwärmen.

Die abermals filtrirte Flüssigkeit wird nun auf dem Wasserbade etwa zur Hälfte eingedampft und auf die später zu beschreibende Weise mit Platinchlorid heiss versetzt, so lange dadurch ein in heissem Wasser schwer löslicher Niederschlag entsteht. Man filtrirt heiss ab und versetzt das Filtrat mit etwas überschüssigem Platinchlorid. Beim Erkalten krystallisirt das leicht lösliche Platinsalz aus, das man nach einigen Tagen von der Mutterlauge befreit und einigemal mit kaltem Wasser auswäscht. Filtrat und Waschwasser werden dann ziemlich weit abgedampft und daraus durch Zusatz des doppelten Volumens Alkohol das Platinsalz vollständig ausgefällt. Sämmtliche Krystalle werden wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisirt, bis beim Auflösen kein gelbes, schwer lösliches Pulver mehr zurückbleibt. Die Analyse ergab die Formel $C_6H_{15}SPtCl_3$ (gef. 21,90 C, 4,73 H, 29,90 Pt, 33,08 Cl; ber. 22,19 C, 4,62 H, 9,86 S, 30,51 Pt, 32,82 Cl). Es ist also das schon von Oefele (*Centralbl. 1865. S. 221*) kurz beschriebene *Triäthylsulphin-Platinchlorid*. Dieses Salz bildet bei langsamem Verdunsten prachtvolle, granatrothe, sehr gut ausgebildete Krystalle, die dem monoklinometrischen Systeme angehören. Es löst sich bei 20°,7 in 30 Theilen Wasser, bei Siedehitze etwa in 3—4 Theilen, starker Alkohol löst fast gar nicht. Beim Erhitzen geht die Zersetzung ruhig vor sich und es bleibt reines, schwammiges Platin zurück.

Das *Triäthylsulphinchlorür* gewinnt man aus dem Platindoppelsalze mittels Schwefelwasserstoff. Es bildet lange, weisse, glänzende Na-

deln, die mit Wasserdämpfen etwas flüchtig sind, sich leicht in Wasser lösen und an der Luft zerfliessen. Durch Vermischen der wässrigen Lösung mit Zinnchloridlösung erhält man das krystallisirte *Triäthylsulphin-Zinnchlorid*, mit einer heissgesättigten Quecksilberchloridlösung entsteht das *Triäthylsulphin-Quecksilberchlorid* in perlglänzenden Nadeln oder Blättchen, die 65,8 Theile Wasser von 20° und 8 Theile von 80° zur Lösung brauchen. Die Formel dieser Verbindung ist $C_6H_{15}S$, $Cl + 4HgCl_2$ (gef. 6,20—6,22 C, 1,29—1,30 H, 63,58 Hg, 26,54 Cl; ber. 5,81 C, 1,21 H, 2,59 S, 64,59 Hg, 25,80 Cl). Auch mit Kupferchlorid scheint eine leicht in grünen Nadeln krystallisirende Verbindung zu existiren; mit Eisen- und Zinnchlorid konnten keine Doppelsalze erhalten werden.

Triäthylsulphinbromür $(C_2H_5)_3SBr$ wird erhalten durch Behandeln der wässrigen Lösung der Sulphinbasen nach dem Abdestilliren der flüchtigen Verbindungen mit Bleioxydhydrat, um die freie Bromwasserstoffsäure zu entfernen, Ausfällen des gelösten Bleies mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen des Filtrats auf dem Wasserbade zum Syrup. Nach längerem Stehen im Vacuum krystallisirt das Bromür in undeutlichen Rinden aus, die durch Waschen mit absolutem Alkohole vollkommen weiss erhalten werden. Die Bromverbindung der anderen Base bleibt in der Mutterlauge. Direct rein erhält man das Triäthylsulphinbromür durch 8—10stündiges Erhitzen auf 130—140° von gleichen Molekülen Bromäthyl und Schwefeläthyl.

Das Iodür $(C_2H_5)_3S$, I stellt man besser als nach der von Oefele (*Centralbl. 1865. S. 220*) empfohlenen Methode durch Erhitzen gleicher Moleküle Iod- und Schwefeläthyl auf 105—110° etwa 1 Stunde lang dar. Der Röhreninhalt bleibt hierbei zunächst vollkommen klar, aber nach etwa 14 Tagen hat sich weit über die Hälfte desselben in blendend weisse Krystalle des Iodürs umgewandelt.

Aus Mercaptan lässt sich das Iodür rein und in grösserer Menge darstellen, wenn man eine Mischung von 1 Mol. Mercaptan mit 2 Mol. Iodäthyl und 1 Mol. absolutem Alkohol 6 — 7 Stunden lang auf 140° erhitzt. Nach einigen Wochen scheidet sich hieraus eine reichliche Krystallisation von rein weissem Triäthylsulphiniodür ab. Der Alkohol hat dabei den Zweck, die Iodabscheidung aus dem gebildeten Iodwasserstoffe zu verhindern, indem Iodäthyl entsteht. Bei der Abwesenheit von Alkohol findet diese statt und lässt sich vielleicht aus der Einwirkung von Iodwasserstoff auf Iodäthyl erklären: $C_2H_5I + HI = C_2H_6 + I_2$.

In Gemischen, in denen die Bildung des Triäthyl- oder Trimethylsulphiniodürs einmal eingeleitet ist, wie in den Mutterlaugen, die von den in den erhitzten Röhren sich ausscheidenden Krystallisationen abgehen, geht diese dann bei weiterem Stehen ununterbrochen fort, selbst wenn man frische, noch nicht erhitzte Mischung zusetzt, und der Verf. erhielt gerade auf diesem Wege die schönsten und grössten Krystalle des Iodürs.

Das Triäthylsulphiniodür löst sich sehr leicht schon in kaltem Wasser, viel mehr noch in warmem, weniger in kaltem, aber leicht

heissem, starkem Alkohol, wenig oder nicht in Aether. Beim Erhitzen für sich zerfällt es wenig über 100° zu Schwefel- und Iodäthyl, die zusammen aufgefangen sich nach kurzer Zeit wieder zu Triäthylsulphiniodür vereinigen.

Triäthylsulphin-Quecksilberiodid erhält man aus den viel freies Iod enthaltenden ätherisch-weingeistigen Mutterlaugen des Iodürs durch Schütteln mit Quecksilber bis zur Entfärbung, Abdestilliren des Aethers und Umkrystallisiren des nach dem Erkalten ausgeschiedenen Salzes aus siedendem Weingeiste. Es bildet schöne hellgelbe, kleine, flache Nadeln oder Blättchen, die ziemlich unlöslich sind. Durch Glühen mit Aetzkalk wurden 54,88 p. c. I und 26,93 p. c. Quecksilber gefunden, was ungefähr mit der Formel $(C_2H_5)_3S, I + HgI_2$ übereinstimmt.

Schwefelsaures Triäthylsulphin $\left.\begin{matrix}SO_2\\(C_2H_5)_3S\\(C_2H_5)_3S\end{matrix}\right\}O_2$ und *salpetersaures Triäthylsulphin*, beide aus dem Chlorür mittels Silbersulphats beziehentlich Nitrats dargestellt, sind krystallinische, in Wasser leicht lösliche Körper.

Salpetersaures Triäthylsulphinsilber $\left.\begin{matrix}NO_2\\(C_2H_5)_3S\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}NO_2\\Ag\end{matrix}\right\}O$ scheidet sich aus der mit etwas überschüssigem Silbernitrat versetzten Lösung des salpetersauren Salzes beim Verdampfen in kleinen Schuppen aus. Es ist ziemlich unlöslich und schwärzt sich bald am Lichte.

Essigsaures Triäthylsulphin aus dem Bromür und essigsaurem Blei dargestellt, bildete zuerst prachtvolle, farblose, oft halb Zoll lange Krystalle, die leicht löslich waren und rasch an der Luft zerflossen. Bei näherer Prüfung fand sich jedoch in diesen Krystallen ein bedeutender Bromgehalt, nach dessen Entfernung durch essigsaures Silber eine amorphe gummiartige Masse erhalten wurde. Es ist daher wahrscheinlich, dass das zuerst erhaltene Salz eine Doppelverbindung des Triäthylsulphinbromürs mit dem essigsauren Salze gewesen ist.

Das *Triäthylsulphinoxydhydrat* $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3S\\H\end{matrix}\right\}O$ hat der Verf. gleichfalls dargestellt und hat in Bezug auf dasselbe die Angaben von Oefele (*Centralbl. 1865. S. 221*) bestätigt gefunden.

Die in der wässrigen Lösung des Productes der Einwirkung von Schwefeläthyl auf Bromäthylen durch Platinchlorid erzeugten Niederschläge sind gleichfalls Doppelsalze von Sulphinverbindungen, die aber das 2atomige Radical-Aethylen enthalten. Bei der im Anfange beschriebenen Operation hat man zwei solcher Verbindungen in Lösung. Man versetzt letztere unter Erwärmung tropfenweise mit etwas Platinchlorid, lässt absitzen, filtrirt und fügt dem Filtrate abermals etwas Platinchlorid zu und wiederholt überhaupt diese Operation so oft, als noch ein in heissem Wasser unlöslicher Niederschlag entsteht. Die ersten Niederschläge sind am reichsten an Platin. Ihr Platingehalt entspricht ungefähr dem *Diäthylensulphin-Platinchlorid* $\left.\begin{matrix}C_2''H_4\\C_2''H_4\end{matrix}\right\}S, Cl_2 + 2PtCl_2$ (gef. 39,13 — 38,39 Pt; ber. 39,68 Pt). Die

folgenden Niederschläge zeigen bald einen constanten Platingehalt. Die mit diesen ausgeführte Analyse ergab die Formel des *Aethylendiäthylsulphin-Platinchlorids* $= \left.\begin{matrix} C_2''H_4 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} S, Cl_2 + PtCl_2$ (gef. 14,17 C, 2,66 H, 37,29—37,24 Pt; ber. 13,61 C, 2,65 H, 37,43 Pt.)

Diese Niederschläge sind alle sehr schwer löslich und werden durch Schwefelwasserstoff äusserst langsam zersetzt. Von den Salzen beider Basen hat der Verf. bis jetzt noch keines krystallisirt erhalten, dagegen bilden dieselben leichter krystallisirbare, meist schwer lösliche Doppelverbindungen.

Durch Einwirkung der Haloidverbindungen der Alkoholradicale auf Schwefelcyanäthyl entstehen ebenfalls Sulphinverbindungen. Erhitzt man Schwefelcyanäthyl mit Iodäthyl zu gleichen Molekülen und Wasser mehrere Stunden auf 105—108°, so scheidet sich freies Iod aus und beim Oeffnen der Röhre entweicht viel blausäure-ähnlich riechendes Gas, während die wässrige Schicht die Iodverbindung einer Sulphinbase beim Verdampfen in Krystallen liefert. Erhitzt man die obige Mischung jedoch ohne Wasser, so erstarrt sie beim Erkalten zu einem Krystallbrei, während nur sehr geringer Druck in den Röhren herrscht. Diese Krystalle sind *Trimethylsulphiniodür* $(CH_3)_3S$, I (gef. 18,08—18,15 C, 4,46 H, 62,16 I; ber. 17,65 C, 4,41 H, 62,25 I). Dasselbe entsteht unter allen Sulphinverbindungen am leichtesten. Mischt man Methylsulphür und Iodmethyl zu gleichen Molekülen, so scheiden sich schon nach wenigen Augenblicken feine Krystalle aus, und bald ist die ganze Mischung unter Wärmeentwickelung zu einer festen, weissen Masse von Trimethylsulphiniodür erstarrt. Aus dieser Verbindung erhält man durch Silbernitrat leicht lösliches, salpetersaures Trimethylsulphin, das wie die Aethylverbindung mit überschüssigem Silbernitrat ein schwer lösliches Doppelsalz bildet.

Die Entstehung des Trimethylsulphiniodürs aus Schwefelcyanäthyl und Iodmethyl liesse sich am einfachsten durch die Gleichung ausdrücken:

$$\left.\begin{matrix} CN \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} S + 3\,CH_3I = \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} S, I + \left.\begin{matrix} CN \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} + 2\,I$$

Jedoch ist die Zersetzung jedenfalls bedeutend complicirter, da man weder die berechnete Ausbeute erhält, noch Cyanäthyl unter den Producten mit Sicherheit nachweisen kann, und endlich auch in den Mutterlaugen des Iodürs beträchtliche Mengen von Iodammonium nachweisen kann.

Erhitzt man gleiche Moleküle Methylsulphür und Iodäthyl eine Stunde lang zusammen, so erhält man Trimethyl- und Triäthylsulphiniodür, aber keine gemischten Verbindungen. Nimmt man dagegen gleiche Moleküle, Aethylsulphür und Iodmethyl und erhitzt 6 Stunden lang, so erhält man Methyldiäthylsulphiniodür, dessen Platinverbindung

$(C_2H_5)_2(CH_3)\}S, Cl + PtCl_2$ (gef. 31,74 Pt; ber. 31,88 Pt) in schönen Nadeln krystallisirt und in Wasser ziemlich leich löslich ist. (*Ann. der Ch. u. Pharm. 4. Supplementbd. 1. Hft. S. 83. 1865.*)

Ueber Erbinerde und Yttererde,

von J. Bahr und R. Bunsen.

Zur Abscheidung der Ytteriterden aus dem Gadolinit verfuhren die Verff. wie gewöhnlich, indem sie die salzsaure Lösung des Minerals mit Oxalsäure niederschlugen und mit schwefelsaurem Kali die Ytteriterden aus dem Niederschlage auszogen und dann abermals mit Oxalsäure fällten. Nach dem Glühen und Entfernen des kohlensauren Kalis wird der Rückstand in Salpetersäure gelöst und durch Oxalsäure aus der sauren Lösung gefällt. So lange eine möglichst concentrirte aus den durch Glühen dieser Erden bereitete salpetersaure Lösung bei intensivem, durch eine möglichst dicke Flüssigkeitsschicht strahlendem Lichte noch Spuren der Absorptionsbänder des Didymspectrums zeigt, muss die Behandlung mit schwefelsaurem Kali wiederholt werden, bis dies nicht mehr der Fall ist. Die letzten Antheile Kalk und Magnesia, welche die Lösung vielleicht noch enthält, trennt man durch Fällung der in Salpetersäure gelösten Erden mit Ammoniak. Aus der Lösung dieses Niederschlags in überschüssiger Salpetersäure fällt Oxalsäure die reinen Ytteriterden als oxalsaure Salze. Aus diesem Gemenge gelang es dem Verf. die beiden Erden auf folgende Weise von einander zu trennen.

Erhitzt man die bis zur Syrupsconsistenz abgedampfte Lösung der salpetersauren Salze noch weiter, bis die ersten Blasen von salpetriger Säure zu entweichen beginnen, so löst sich die beim Erkalten glasig erstarrende Salzmasse zwar vollständig in Wasser auf, bewirkt man jedoch die Lösung in möglichst wenig kochendem Wasser, so scheidet sich beim Erkalten ein in harten rosenrothen Nadeln krystallisirtes Salz ab, welches aus krystallwasserhaltiger, zweifach-basisch salpetersaurer Erbinerde besteht, die noch erhebliche Mengen des entsprechenden Yttererdesalzes enthält. Dieses Salz ist in Wasser, das viel salpetersaure Yttererde oder Erbinerde enthält, unzersetzt löslich, zerfällt aber, mit reinem Wasser behandelt, in Salpetersäure und unlösliches, überbasisch-salpetersaures Salz. Auf dieses Verhalten gründeten die Verff. ihr Verfahren. Nachdem die salpetersauren Salze der reinen Ytteriterden in einer Platinschale bis zum deutlichen Erscheinen der ersten Gasblasen der salpetrigen Säure erhitzt worden waren, löste man die glasige Masse in gerade so viel Wasser, dass die kochende Lösung nicht getrübt erschien, und trennte die beim langsamen Erkalten in Nadeln ausgeschiedene zweifach-basisch salpetersaure Erbinerde von der Mutterlauge durch Decantation und rasches Abspülen der kleinen Krystalle mit Wasser, das ungefähr 3 p. c. Salpetersäure enthielt. Durch gleiche Behandlung der von dieser Portion abgegossenen

Mutterlauge erhält man eine zweite Krystallisation, aus deren Mutterlauge eine dritte und so fort, die immer ärmer an Erbinerde werden. Vereinigt man die ersten an Erbinerde reichen Krystallisationen und erhitzt sie wiederum bis zum Auftreten der Dämpfe von salpetriger Säure u. s. w., so erhält man eine zweite Reihe an Erbinerde noch reicherer Krystallisationen, aus der man durch gleiches Verfahren eine dritte und vierte darstellen kann.

Zur Unterscheidung dieser verschiedenen Krystallisationsreihen und Krystallisationsproducte bezeichnen die Verf. mit $\alpha\beta\gamma$ die ursprünglichen zu den verschiedenen Darstellungen benutzten salpetersauren Salze, durch eine vorgesetzte Zahl die Krystallisationsreihe und durch eine dem Buchstaben nachgesetzte Zahl das Krystallisationsproduct aus dieser Reihe, so dass also z. B. $3\alpha_4$ anzeigt, man habe aus dem Producte a zunächst eine Krystallreihe $1\alpha_1$, $1\alpha_2$ etc. dargestellt. Aus dieser Reihe habe man eine Anzahl Producte vereinigt und daraus eine zweite Reihe $2\alpha_1$, $2\alpha_2$, $2\alpha_3$ etc. dargestellt, aus welcher man auf gleiche Weise eine dritte Krystallisationsreihe $3\alpha_1$, $3\alpha_2$, $3\alpha_3$ etc. erhalten habe. Das vierte Krystallisationsproduct aus dieser Reihe ist $3\alpha_4$.

Um das Fortschreiten der durch das beschriebene Verfahren bewirkten Reinigung der Erbinerde verfolgen zu können, bestimmten die Verff. von Zeit zu Zeit das Atomgewicht, indem sie die daraus durch Weissglühen erhaltenen genau gewogenen Erden in schwefelsaure Salze verwandelten, die Schwefelsäure dann vorsichtig abrauchten, bis das Gewicht constant blieb und das auf diese Art wasserfrei erhaltene schwefelsaure Salz wogen. Aus dessen Gewicht und dem bekannten Gewichte der darin enthaltenen Erden lässt sich dann selbstverständlich das Atomgewicht berechnen. Es wurden ferner 12 Krystallisationen, nämlich $1\alpha_1$ bis $1\alpha_{12}$ hergestellt. $1\alpha_1$ bis $1\alpha_6$, welche zusammen ungefähr 25 Grm. wogen, waren in Bezug auf röthliche Färbung und sonstige Beschaffenheit nicht von einander zu unterscheiden; auch zeigten sich die leuchtenden Spectren, die sie beim Glühen vor dem Spalte des Spectralapparates gaben, ebenso wie die Absorptionsspectren bei gleicher Verdünnung der Lösung dem Auge nicht merklich verschieden. Von $1\alpha_7$ nahm dagegen die röthliche Farbe immer mehr ab, bis $1\alpha_9$ schon beinahe weiss war, und zugleich nahm auch die Intensität des leuchtenden Erbinspectrums, sowie des den Lösungen dieser Erde eigenthümlichen Absorptionsspectrums nach und nach ab. Zugleich kamen wieder Spuren des Didymspectrums zum Vorschein, so dass es also unzweifelhaft ist, dass bei dieser Darstellungsmethode das Didym und sicher auch das Cer und Lanthan aus der Erbinerde entfernt und in den Yttererde-reichen Mutterlaugen concentrirt wird.

Die Atomgewichtsbestimmungen ergaben folgende Resultate, aus denen wir hier nur einige hervorheben können: $1\alpha_1$ 49,54; $1\alpha_3$ 48,05; $2\alpha_1$ 59,10; $2\alpha_7$ 53,52; $1\beta_1$ bis $1\beta_4$ 48,88; $2\beta_1$ bis $2\beta_3$ 55,26. Die Krystallisationen $2\alpha_1$ bis $2\alpha_7$ mit denen von $2\beta_1$ bis $2\beta_3$ zu einer Masse γ vereinigt, gab $3\gamma_1$ und $3\gamma_2$ 64,31. Nimmt man nun an, dass die Erbinerde wie die Yttererde aus gleichen Atomen besteht, so ergiebt sich

das Atomgewicht des Erbiums zu 56,3. Die Verf. halten indess auch diese Zahl nicht für ganz genau, und glauben vielmehr, dass der wahre Werth noch um mehrere Hundertel grösser sein wird. Jedoch ist dieselbe jedenfalls genauer als das Atomgewicht 39,68, welches DELAFONTAINE fand, und diese so grosse Abweichung kann blos dadurch erklärt werden, dass die von Letzterem zur Berechnung dieses Werthes benutzte schwefelsaure Erbinerde noch mit fast 60 p. c. schwefelsaurer Yttererde verunreinigt gewesen ist.

Die *Erbinerde* erhält man durch starkes Glühen des oxalsauren oder salpetersauren Salzes an der Luft. Sie besitzt eine schwach rosenrothe Farbe, schmilzt in der heftigsten Weissgluth nicht und glüht mit intensiv grünem Lichte, wenn sie als schwammige Masse heftig erhitzt wird. Ihre Verbindungen sind mehr oder weniger hellrosenroth gefärbt, die Salze reagiren sauer und schmecken süss adstringirend. Untersucht wurde 1. die *schwefelsaure Erbinerde*, harte, glasglänzende, wohl ausgebildete, rosenrothe Krystalle, die in höherer Temperatur ihr Krystallwasser vollständig verlieren und dasselbe beim Uebergiessen mit Wasser wieder aufnehmen, wobei sie sich lebhaft erhitzen. In Wasser ist das wasserhaltige Salz schwierig, das wasserfreie Salz leicht löslich. Zusammensetzung: $3\,(ErOSO_3) + 8\,HO$. — 2. *Basisch-salpetersaure Erbinerde*, gleichfalls rosenrothe, luftbeständige Krystalle, die sich ziemlich schwierig in Salpetersäure lösen und durch Wasser in Salpetersäure und ein gelatinöses überbasisches Salz zerlegt werden. Zusammensetzung: $2\,ErO, NO_5 + 3\,HO$. — 3. *Oxalsaure Erbinerde*, hellrosenrothes, schweres, sandiges Pulver, Zusammensetzung: $ErO, C_2O_3 + HO$.

Die Verff. wenden sich nun zu dem Spectrum der Erbinerde, welches das sicherste Mittel zur Entscheidung der streitigen Fragen abgiebt, die sich an die sogenannten Ytteriterden knüpfen. Diese Angaben gestatten jedoch keinen Auszug und wir müssen uns daher auf die Mittheilung beschränken, dass die Verff. keine Absorptionsspectrum gebende Terbinerde auffinden konnten. Da die verwaschenen Streifen der Absorptionsspectren natürlich in Bezug auf ihre Breite mit der Intensität der Lichtquelle oder mit der Concentration und Dicke der absorbirenden Schicht im hohen Grade variiren, so können nur die Maxima oder Minima ihrer Helligkeit Anhaltspunkte zur Messung und Vergleichung geben. Will man daher Spectren mit Streifen der letzteren Art unter einander vergleichen, so ist es durchaus unerlässlich, die Lichtstärke so zu wählen, dass man die Lichtmaxima der hellen oder die Lichtminima der dunkelen Streifen mit dem Auge erkennen kann. Schwächt man die Absorptionsbänder, welche man mit den nach DELAFONTAINE dargestellten Terbinerdelösungen erhält, und welche derselbe der Terbinerde zuschreibt, in geeigneter Weise, so sieht man, dass die Minima der Helligkeit derselben mit den Helligkeitsminimis entsprechenden Streifen des Didymspectrums und Erbiumspectrums zusammenfallen, und dass sie schwächer werden und endlich ganz wegfallen, wenn man die Didymverunreinigungen sowie die Erde wegschafft.

Die Erbinerde unterscheidet sich von allen bisher bekannten Stoffen durch ein höchst interessantes optisches Verhalten. Die feste Substanz derselben giebt nämlich beim Glühen in dem nichtleuchtenden Theile der Flamme ein Spectrum mit hellen Streifen, die sehr intensiv sind. Die glühende Erbinerde leuchtet mit grünem Lichte und ist, wenn ihre Temperatur eine bedeutende Höhe erreicht hat, mit einem grünen Scheine in der Flamme umgeben. Indess rührt dieser Schein nicht von einer Verflüchtigung der Erde her, sondern ist nur eine einfache Folge der Irradiation, welche durch das ungewöhnlich grosse Emissionsvermögen der Erbinerde bedingt wird. Schon aus dem Umstande, dass dieser Schein sich nach allen Richtungen, namentlich nach oben und unten in der Flamme gleichweit erstreckt, kann man schliessen, dass er nicht von aufsteigenden leuchtenden Dämpfen herrührt. Bringt man ferner die glühende Erbinerdeprobe so nahe vor den Spalt, dass man ohne das brechende Prisma ein deutliches Bild von derselben erhalten würde, so sieht man ein schmales, begrenztes, continuirliches Spectrum mit intensiv hellen Streifen, die sich weder nach oben noch nach unten hin über die Grenzen dieses continuirlichen Spectrums ausdehnen, während Körper, die in der Flamme flüchtig sind, auf dieselbe Weise vor den Spalt gebracht, unter dem schmalen, continuirlichen Spectrum der festen Probe stets die Spectrallinien der aufsteigenden Dämpfe zeigen. Hebt man endlich einen Schirm mit scharfem Rande zwischen dem Auge und der glühenden Probe langsam empor, so verschwindet der über derselben sichtbare Schein augenblicklich, sobald der Schirm die glühende Erde verdeckt, so dass man es also hier unzweifelhaft mit dem Spectrum der festen, glühenden Erde und nicht mit dem Spectrum, welches dem Dampfe derselben zukommt, zu thun hat. Wir besitzen demnach in der Erbinerde bis jetzt die einzige feste Substanz, welche beim Glühen unmittelbar ein Spectrum mit hellen Streifen giebt.

Da nach Kirchhoff für gleiche Temperatur und gleiche Lichtart das Emissionsvermögen dem Absorptionsvermögen proportional wächst, so suchten die Verf. Letzteres zu erhöhen, um ein Spectrum von der grössten Schärfe und Intensität zu erhalten. Macht man die glatte Oberfläche eines Körpers rauh, so wird wegen der an den Unebenheiten vermehrten Lichtreflexion sein Absorptionsvermögen und also auch sein Emissionsvermögen sich vergrössern. Man erhält demgemäss schon ein intensiveres und vollständigeres Spectrum, wenn man ein Körnchen salpetersaure Erbinerde an einem haarfeinen Platindrahte rasch erhitzt, wodurch sich die Erde in Gestalt einer schwammigen Masse mit rauher, poröser Oberfläche abscheidet. Man kann aber das Absorptionsvermögen auch noch auf eine andere Weise erhöhen, indem man Körper, deren rauhe Oberfläche keine regelmässige Reflexion gestattet, mit einer farblosen Flüssigkeit benetzt, wodurch dieselben, wie die tägliche Erfahrung lehrt und die Theorie es bestätigt, dunkler werden. Verblasste Wandgemälde kommen z. B. wieder mit dunkleren Farbentönen zum Vorschein, wenn man sie mit Wasser benetzt. Jeder Tropfen von Wasser, Oel, Stearin und anderen durchsichtigen, farb-

losen Flüssigkeiten bringt auf Papier, Sand, Kreide, überhaupt auf allen porösen Substanzen einen Fleck hervor, der bei auffallendem Lichte dunkler erscheint als seine Umgebung, selbst dann noch, wenn die inbibirte Substanz erstarrt ist. Die Durchtränkung einer porösen Substanz erhöht daher die Lichtabsorption derselben. Auf ähnliche Weise lässt sich auch das Absorptions- und Emissionsvermögen der Erbinerde erheblich steigern, wenn man die am Platindraht anhaftende schwammige Erde mit nicht zu concentrirter Phosphorsäurelösung tränkt und glüht, und dies so oft wiederholt als die Deutlichkeit des Spectrums dadurch noch erhöht wird. Eine zu grosse Menge Phosphorsäure macht die Erscheinung wieder undeutlicher, weil dadurch allmälig die ganze Masse der Erde in phosphorsaures Salz übergeht, das eine mehr oder weniger durchsichtige, geschmolzene Masse bildet und daher nur ein geringeres Emissionsvermögen besitzen kann.

Vergleicht man die Lichtmaxima der hellen Streifen mit den Lichtminimis der dunkeln, welche die Absorptionsspectren der Erbinerdelösungen zeigen, so findet man zwischen beiden eine vollständige Coincidenz. Die Erbinerde ist also eine Substanz, bei welcher die Umkehrung der hellen Spectralstreifen in dunkle auf die einfachste Weise bewerkstelligt werden kann, und sie bietet eins der merkwürdigsten Beispiele, dass die Lage der Spectralstreifen eines Körpers dieselbe bleiben kann, mag dessen Temperatur unter 0^0 liegen oder den Gefrierpunkt des Wassers um Tausende überschreiten.

Didymoxyd verhält sich der Erbinerde ganz analog. Durch Befeuchten des aus salpetersaurem Didymoxyd erhaltenen, an einem Platindrahte haftenden Oxyds mit Phosphorsäure und nachheriges Glühen erhält man ein leuchtendes Spectrum, dessen helle Streifen mit den dunklen Streifen des Absorptionsspectrums verdünnter Didymlösungen übereinstimmen.

Von besonderer Wichtigkeit schien es den Verff. zu untersuchen, welchen Einfluss der Aggregatzustand der Erbium- und Didymverbindungen auf das Spectrum ausübt. Nur die letzteren verhalten sich in dieser Beziehung eigenthümlich. Lässt man nämlich das Licht einer leuchtenden Gasflamme durch einen nur 1 Millimeter dicken Krystall von schwefelsaurem Didymoxyd gehen, so erhält man ein sehr scharfes Absorptionsspectrum, in welchem sich 17 Streifen unterscheiden lassen. Diese ausserordentlich scharfen Streifen des Krystallspectrums stimmen, was ihre Lage und Helligkeitsmaxima anlangt, mit dem Spectrum der Lösungen überein. Nur fehlt merkwürdiger Weise der schwache, feine Streifen des Spectrums der Lösungen zwischen 30 und 31 der Scala im Krystallspectrum, während dieses den schwachen Streifen zwischen 29 und 30 zeigt. Dass dem nicht ein Beobachtungsfehler zu Grunde liegt, wird leicht nachgewiesen, wenn man das Krystallspectrum erzeugt und dann zwischen den Krystall und die Lichtquelle eine Lösung derselben Krystalle bringt. Es entsteht dadurch in der Nähe des Scalentheils 30 noch ein zweiter Streifen, der von der Lösung herrührt. Durch Veränderung des flüssigen Aggregatzustandes

in den festen können also Spectrallinien verschwinden und wieder auftreten.

Die Verbindungen des Erbiums und Didyms lassen noch eine andere für das Wesen der Spectralerscheinungen wichtige Frage mit Sicherheit, wenigstens für einen speciellen Fall, entscheiden. Es ist bekannt, dass die verschiedensten Verbindungen eines Elements, wenn sie in Gestalt glühender Dämpfe ein Spectrum geben, stets dieselben Linien erzeugen, aber wir wissen nicht, ob in jenen hohen Glühtemperaturen diese Verbindungen noch als solche bestehen können, oder ob es nicht vielmehr dasselbe in Freiheit gesetzte Element ist, welches das stete Wiederkehren derselben Linien bedingt. Bei den Erbium- und Didymverbindungen kann man nun mit Sicherheit behaupten, dass es nicht das aus seinen Verbindungen abgetrennte Metall ist, sondern dass es diese Verbindungen selbst sind an die sich, unabhängig von der Natur und Anzahl der mit dem Erbium und Didym in chemischer Verbindung befindlichen Stoffe, jene gleichbleibende optische Erscheinung knüpft, da die glänzenden Streifen der glühenden Erbinerde nur in umgekehrter Form innerhalb einer niederen Temperatur wiederkehren, welche jede Möglichkeit einer molecularen Spaltung ausschliesst.

2. *Yttererde.* Nach der früher besprochenen Methode lässt sich die Erbinerde nicht vollkommen von der Yttererde trennen. Die von ersterer soviel als möglich befreiten Krystallisationen enthalten ausserdem noch Ceriterden, die man durch einmaliges oder wiederholtes Behandeln mit schwefelsaurem Kali entfernen muss. Aus der so gereinigten, in schwefelsaures Salz verwandelten Masse erhielten die Verff. die Yttererde auf folgende Weise rein: Die gemengten salpetersauren Salze wurden abgedampft und durch Erhitzen in abgeschiedene Erde und überbasische Salze verwandelt. Wasser zieht daraus eine Lösung aus und hinterlässt einen Rückstand; erstere nennen die Verff. nach einer ähnlichen Bezeichnung wie oben $1\,\alpha_1$. Durch Behandlung des Rückstandes von $1\,\alpha_1$ wurde ganz auf dieselbe Weise die Lösung $1\,\alpha_2$ und ebenso $1\,\alpha_3$, $1\,\alpha_4$ etc. erhalten. Alle diese Lösungen gaben vereinigt und auf dieselbe Weise behandelt die Lösungen $2\,\alpha_1$, $2\,\alpha_2$, $2\,\alpha_3$. Diese drei letzten Producte wurden, da sich mit ihnen keine Spur eines Spectrums mehr hervorrufen liess, vereinigt, mit Oxalsäure gefällt und gaben geglüht die reine Yttererde.

Diese Erde ist ein zartes, fast weisses Pulver, das beim Erhitzen in der Oxydationsflamme nicht mit grünem, sondern mit rein-weissem Lichte glüht. Sie zeigt weder selbst die geringste Spur eines leuchtendenden Spectrums, noch geben die Lösungen ein Absorptionsspectrum. Atomgewicht 30,85. Die Verbindungen besitzen einen süsslich adstringirenden Geschmack. *Schwefelsaure Yttererde*, durchsichtige, völlig farblose, wohl ausgebildete Krystalle, die erst in hoher Temperatur ihr Krystallwasser verlieren. Zusammensetzung: $3\,(YtOSO_3) + 8\,HO$. — *Basisch salpetersaure Yttererde*, ganz auf dieselbe Weise erhalten wie das entsprechende Erbinsalz. Vollkommen weisse, an feuch-

Luft zerfliessliche Krystalle. Reines Wasser zersetzt die Verbindung, sie löst sich aber in Wasser, welches neutrale, salpetersaure Ytter- oder Erbinerde enthält. Formel $2\,YtONO_5 + 3\,HO$. — *Oxalsaure Yttererde*, bildet nach dem Trocknen bei 100° ein zartes, völlig weisses, staubiges Pulver, Formel $YtOC_2O_3 + HO$.

Anhaltepunkte für die Existenz einer dritten Erde im Gadolinit, der Terbinerde, haben die Verff. nicht auffinden können. Nach der Mosander'schen Methode erhält man als Terbinerde einen Körper, der sich leicht in Ytter- und Erbinerde auflösen lässt und sich wie ein Gemenge beider verhält.

Zur quantitativen Bestimmung der Erbin- und Yttererde bestimmt man das gemeinschaftliche Gewicht beider geglühten Erden und verwandelt sie dann in schwefelsaure Salze, deren Gewicht man gleichfalls bestimmt. Aus beiden Daten lässt sich dann nach einer bekannten Formel das Gewicht der Ytter- und Erbinerde berechnen. Als Beispiel einer solchen Bestimmung geben die Verff. folgende, zum grössten Theil von A. König ausgeführte Analyse des Gadolinits: Nach der Abscheidung der Kieselsäure wurde mit Ammoniak gefällt und die ausgewaschene, noch feuchte Fällung mit concentrirter Oxalsäure längere Zeit auf 100° erwärmt. Der röthlich-weisse, die Ytterit- und Ceriterde enthaltende Niederschlag wird abfiltrirt und im Filtrate das Eisen und die Beryllerde auf gewöhnliche Weise bestimmt. Der Niederschlag wird geglüht und durch schwefelsaures Kali die Ytterit- und Ceriterden getrennt. In den Ceriterden wird das Ceroxydul iodometrisch bestimmt, indem man es mit Iodkalium und Salzsäure in ein mit Kohlensäure gefülltes Kölbchen einschliesst und so lange im Wasserbade digerirt, bis Alles gelöst ist. Die Flüssigkeit enthält auf je 2 At. Ceroxydul 1 At. Iod ausgeschieden.

Zur Bestimmung von Lanthan und Didym wägt man die gemeinschaftlich abgeschiedenen Ceriterden zusammen und verwandelt dieselben unter Zusatz von etwas schwefliger Säure in wasserfreie, schwefelsaure Salze. Ist das Cer zuvor bestimmt, so hat man dann alle Daten zur Berechnung der stöchiometrischen Formel der untersuchten Verbindung, denn der zur Berechnung ausreichende gemeinschaftliche Sauerstoffgehalt des Lanthan- und Didymoxydes ergiebt sich aus der gefundenen Zusammensetzung des gemeinschaftlich gewogenen schwefelsauren Lanthan- und Didymoxydes. Um ausserdem auch noch das Verhältniss des Lanthans zum Didym wenigstens annähernd festzustellen, bedienten sich die Verff. einer spectralanalytischen Titrirmethode, indem sie die Absorptionsbänder der fraglichen Didymlösung mit denen einer Lösung von bekanntem Gehalte verglichen, und so lange mit gemessenen Wassermengen verdünnten, bis beide Absorptionsspectren gleiche Intensität zeigten.

Der untersuchte Gadolinit besitzt nach diesen Bestimmungen folgende Zusammensetzung:

		O-Gehalt der einzelnen Bestandtheile	O-Gehalt der isomorphen Bestandtheile.
Kieselerde	22,61	11,97	11,97
Beryllerde	6,96	4,40	5,82
Eisenoxyd	4,73	1,42	
Eisenoxydul	9,76	2,17	
Yttererde	34,64	7,13	
Erbinerde	2,93	0,36	
Ceroxydul	2,86	0,42	
Didymoxyd	8,38	1,48	11,96
Lanthanoxyd	3,21		
Magnesia	0,15	0,06	
Kalkerde	0,83	0,24	
Natron	0,38	0,10	
Wasser	1,93		
	99,37		

Hieraus folgt die Formel $\ddot{S}i_3\ddot{\dot{B}}e\dot{Y}t_6$ oder nach gewöhnlicher Schreibweise $2\,\dot{Y}t_3\ddot{S}i + \ddot{\dot{B}}e\ddot{S}i$. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 137. Hft. 1. S. 1.*)

Litterarische Neuigkeiten.

Becquerel, M., Eléments d'électrochimie appliquée aux sciences naturelles et aux arts. 2. édition, entièrement refondue. Paris, Firmin Didot frères, fils & Co. 1865. 8. (IV, 630 S.)

Bellini, Ranieri, Lezioni sperimentali di tossicologia generale, applicata alla medicina clinica e legale ed alla terapeutica. Firenze, Cammelli. 1865. 16. 3 Lire.

Bernays, Albert J., Notes for students in chemistry. 4. edition, revised and corrected. London: Churchill. 1865. 12. (90 S.) 3 sh.

Bonnewyn, H., Observation de pharmacie pratique pour la conservation des poudres pharmaceutiques. Observations sur les pastilles vermifuges au calomel. Bruxelles, 1865. 8. (8 S.)

Bouchardat, A., Nouveau formulaire magistral, précédé d'une notice sur les hôpitaux de Paris, de généralités sur l'art de formuler, suivi d'un précis sur les eaux minérales naturelles et artificielles, d'un mémorial thérapeutique, etc. 13. édition, corrigée, augmentée de formules nouvelles. Paris, Germer Baillière. 1865. 18. (604 S.) 3 fr. 50 ct.

Boutet de Monvel, B., Notions de chimie conformes au programme officiel arrêté le 25 mars 1865 pour l'enseignement de la chimie dans la classe de philosophie. Avec des figures dans le texte. 7. édition. Paris, L. Hachette & Co. 1865. 12. (232 S.) 2 fr. 50 ct.

Branston, Thomas F. The Pharmaceutist's and Druggist's practical receipt book, with a glossary of medical terms, and copious index. Philadelphia: Lindsay & Blakiston. 1865. 12. (307 S.) 1 $ 50 ct.

Chevallier, A., Untersuchungen über die Gefahren, welche das Schweinfurter Grün, das Arsenikgrün, das arseniksaure Kupfer durch Anwendung in den Gewerben verursachen, sowie über die Mittel, diese Gefahren zu verhindern. Aus dem Französischen übersetzt und mit Anmerkungen versehen von Wilibald Artus. 2. unveränderte Auflage. Weimar, 1866. Voigt. gr. 8. (VIII, 100 S.) $12^1/_2$ Gr.

Clark, B. F., Prohibition of the sale of intoxicating liquors impracticable: the Maine law a failure: a stringent license law the true policy. Lowell: Stone & Huse. 1865. 12. (48 S.) 25 ct.

Debray, H., Cours élémentaire de chimie. Avec nombreuses figures intercalées dans le texte. 2. édition, revue et augmentée. Paris, Dunod. 1865. 8. (870 S.)

Ducoin-Girardin, M., Entretiens sur la chimie et ses applications les plus curieuses, suivis de notions de manipulation et d'analyse chimiques. 6. édition. Avec portrait. Tours, Mame & Co. 1865. 8. (400 S.)

Gaudin, M. A., Réforme de la chimie minérale et organique, de la morphogénie moléculaire et de la cristallogénie, au moyen de la mécanique des atomes ou synthèses mathématique. Paris, Germer Baillière. 1865. gr. 8. (32 S.)

Extrait du Courrier des sciences et de l'industrie de M. V. Meunier.

Gautier, L. A., Des matières albuminoïdes. Paris, A. Delahaye. 1865. gr. 8. (88 S.)

Hirzel, Heinrich, Toiletten-Chemie. 2., sehr vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 85 in den Text gedruckten Abbildungen (in Holzschn.) Leipzig, Weber. 1866. 8. (VIII, 538 S.) 2 Thlr.

Kerbert, J. J., Handleiding tot de kennis der artsenijstoffen. Algemeene geneesmiddelleer. Leiddraat bij de studie en het onderwijs der materia medica. Amsterdam, J. H. Gebhard & Co. 1865. 8. (XII, 211 S.) 2 fl. 40 ct.

Knapp, F., Chemical technology; or, chemistry in its application to the arts and manufactures. By Thos. Richardson and Henry Watts. 2. edition. Vol. I. Part 4. London: H. Baillière. 1865. gr. 8. 21 sh.

Kolbe, Hermann, Das chemische Laboratorium der Universität Marburg und die seit 1859 darin ausgeführten chemischen Untersuchungen nebst Ansichten und Erfahrungen über die Methode des chemischen Unterrichts. Braunschweig, Vieweg & Sohn. 1865. gr. 8. (X, 524 S. mit 2 lith. Tafeln in qu. 4.) $2^1/_3$ Thlr.

Lardière, J. M., Introduction de la chimie dans la boulangerie. Le vrai boulanger, ou l'art de bien faire le pain par des procédés très-avantageux. Lyon, impr. Jaillet. 1865. gr. 8. (16 S.)

Législation médico-pharmaceutique, ou lois et réglements qui régissent l'enseignement et la pratique de la médecine et de la pharmacie, avec commentaires et arrêts tirés de la jurisprudence. Publié par les soins de l'administration de l'Abeille médicale. Paris, A. Delahaye. 1865. 12. (209 S.) 3 fr.

v. Liebig, Justus, Chemische Briefe. 5. wohlfeile Ausgabe. 4 Lieferungen. Heidelberg u. Leipzig, C. F. Winter. 1865. gr. 8. (XXXVIII, 532 S.) (à 12 Gr.) 1 Thlr. 18 Gr.

———— De scheikunde in hare toepassing op landbouw en physiologie. Naar den zevenden druk (uit het Hoogduitsch) bewerkt door E. C. Enklar. 1. deel. Scheikundig proces van de voeding der planten. Zwolle, W. E. J. Tjeenk Willink. 1865. gr. 8. (XXXVIII, 441 S.) 4 fl. 50 ct.

Macadam, Stevenson, Practical chemistry. London: Chambers. 1865. 12. (170 S.) 2 sh. 6 d.

Malaguti, Faustino, Lezioni di chimica applicata all' agricoltura, date dal 1852 al 1862 a Rennes, e tradotte dal Francese col consenso dell' autore da A. Selmi. Vol. I. Torino, 1865. 16. 3 Lire.

Mansfield, Charles Blackford, A theory of salts: a treatise on the constitution of bipolar [two membered] chemical compounds. London: Macmillan. 1865. 8. (650 S.) 14 sh.

Mulder, E., Scheikundige aanteekeningen. I. deel. 1. aflevering. Utrecht, J. Greven. 1865. gr. 8. (79 S.) 80 ct.

Naquet, A., Principes de chimie fondée sur les théories modernes. 1. et 2. parties. Paris, Savy. 1865. gr. 18. (IV, 328 S.)

L'ouvrage complet en 3 parties: 5 fr.

Niccol, Robert, Essay on sugar and general treatise on sugar refining as practised in the Clyde refineries, embracing the latest improvements. London: Williams & Norgate. 1865. 4. (66 S.) 7 sh. 6 d.

Odling, William, A course of practical chemistry, arranged for the use of medical students. 2. edition. London: Longman, Green & Co. 1865. 8. (260 S.) 7 sh. 6 d.

Payen, A., Précis théorique et pratique des substances alimentaires et des moyens de les améliorer, de les conserver et d'en reconnaître les altérations. 4. édition, augmentée de plusieurs applications nouvelles. Paris, L. Hachette & Co. 1865. 8. (XII, 569 S.) 7 fr. 50 ct.

Pharmacopée, ou recueil de remèdes divins et d'excellentes recettes trouvés dans les papiers d'un vieux curé de campagne après sa mort, mis en ordre par M***. Chatelain, M. Morin. 1865. 18. (X, 350 S.) 3 fr. 50 ct.

Pharmacopoea Helvetica. Scaphusiae, Brodtmann. 1865. Lex. 8. (VI, 343 S.) 3 Thlr.

(————) Supplement op de Pharmacopoea Neerlandica, of bereiding en beproeving van geneesmiddelen, niet in de Pharmacopoea Neerlandica opgenomen. Uitgegeven door het departement „Rotterdam" der Nederlandsche Maatschappij „ter bevordering der pharmacie". 's Gravenhage, Gebr. van Cleef. 1865. gr. 8. (VIII, 160 S.) 1 fl. 75 ct.

Piesse, S., Des odeurs, des parfums et des cosmétiques, histoire naturelle, composition chimique, préparation, recettes, industrie, effets physiologiques et hygiène des poudres, vinaigres, pommades, etc. Edition française publiée avec le concours de l'auteur par O. Reveil. Avec 86 figures dans le texte. Paris, J. B. Baillière et fils. 1865. gr. 18. (XXXVI, 527 S.) 7 fr.

Poirier fils, Abel, Lettre sur l'exercice de la pharmacie. Paris, impr. Renou & Maulde. 1865. gr. 8. (6 S.)

Rapport sur les modifications à introduire dans la loi de germinal an XI, concernant la législation pharmaceutique, présenté à M. le ministre de l'agriculture et du commerce de l'Empire, par une commission composée de MM. Calbourt, Poggiale, Dubait, Paul Blondeau, Gobley, Robinet, Boignes, Lebaigue, Desnoy et F. Boudet. Bruxelles, 1865. gr. 8. (29 S.)

Extrait du Bulletin de la Société de Pharmacie de Bruxelles.

Reveil, O., Annuaire pharmaceutique, ou exposé analytique des travaux de pharmacie, physique naturelle et médicale, thérapeutique, hygiène, toxicologie, etc., suivi du rapport sur les modifications à introduire dans la loi de germinal an XI, concernant la législation pharmaceutique. 3. année. 1865. Paris, J. B. Baillière & fils. 1865. 18. (XXIV, 361 S.) 1 fr. 50 ct.

Rochet, E., Les engrais devant l'agriculture, suivis de considérations générales sur l'eau au point de vue de l'alimentation, de l'industrie et de l'agriculture. Bordeaux, impr. Ve. Dupuy & Co. 1865. gr. 8. (95 S.)

Rubio, Eduardo Bertran, Apuntes sobre alteraciones y sofisticaciones de algunas sustancias alimenticias y principales medios de reconocerlas. Barcelona: imprenta del Porvenir, de B. Bassas. 1865. 8. (160 S.)

Saintpierre, G., et A. **Estor,** Sur un appareil propre aux analyses des mélanges gazeux et spécialement au dosage de gaz du sang. Montpellier, impr. Gras. 1865. gr. 8. (8 S.)

Schultz, Carl, Schultz and Wark,er's mineral spring waters, their chemical composition, physiological action, and therapeutical use; with a short review of the history of mineral waters. New York: B. Westermann & Co. 1865. 8. (71 S.) 50 cts.

Sewage of London. The agricultural value of the sewage of London, examined in reference to the principal schemes submitted to the Metropolitan board of works, with extracts from evidence of chemists, engineers, and agriculturists. London: Stanford. 1865. 8. (78 S.) 1 sh.

Terrel de Chênes, E., De la fermentation alcoolique ou vineuse et de quelques autres fermentations propres au vin, méthode rationelle des vinifications. Avec planche. Lyon, Clairon-Mallet. 1865. gr. 8. (32 S.)

Théorie chimique des types appliquée aux composés inorganiques et organiques. Bruxelles, 1865. 8. (30 S.) 18 Gr.

Thomson, (Anthony Todd,) Conspectus of the British Pharmacopœia. Edited by E. L. Birkett. New edition. London: Longman, Green & Co. 1865. 18. (230 S.) 5 sh. 6 d.

Troost, L., Leerboek der scheikunde, bevattende de belangrijkste toepassingen op het gebied van nijverheid en gezondheidsleer. Vrij bewerkt naar het Fransch, gewijzigd en op vele plaatsen uitgebreid door D. de Loos. Ten gebruike aan inrichtingen van middelbaar onderwijs. I. deel. 2. aflevering. Rotterdam, Altmann en Roosenburg. 1865. 8. (S. 65—128 mit eingedr. Holzschn.) 55 ct.

Turner, Hatton, Astra Castra: experiments and adventures in the atmosphere. London: Chapman & Hall. 1865. 4. 35 sh.

Vidal, Léon, Photographie. Calcul des temps de pose ou tables photométriques portatives pour l'appréciation à un très-haut degré de précision des temps de poses, etc. — Suivi d'un manuel opératoire pour l'emploi d'un procédé négatif au collodion humide et sec, avec toutes les formules usuelles à l'appui; par Charles Teisseire et Joseph Jacquemet. (Avec tables.) Paris, Leiber. 1865. 16. (107 S.) 7 fr.

Ville, Georges, Petit guide d'analyse chimique. Paris, Dentu. 1865. 12. (68 S.) Tiré à 4 exemplaires.

Vragen op het anorganisch gedeelte van het scheikundig leerboek van J. W. Gunning, door W. C. R. Schoonhoven, S. E. van Nooten. 1865. 8. (IV, 58 S.) 45 ct.

Wach, Carl, Grundriss der pharmaceutischen Waarenkunde, zum Gebrauche für Aerzte, Apotheker und Droguisten. Mit einem Vorwort von Michael Benedict Lessing. I. Theil. Pharmakognosie des Pflanzen- und Thierreichs. Leipzig, Felix. 1865. gr. 8. (XXVIII, 584 S.) $2^1/_3$ Thlr.

Watts, Henry, A dictionary of chemistry and the allied branches of other sciences. Founded on that of the late Ure. Vol. III. London: Longman, Green & Co. 1865. 8. (1090 S.) 31 sh. 6 d.

Weatherley, Henry, A treatise on the art of boiling sugar, crystallizing, lozenge-making, comfits, gum goods, etc. etc. Philadelphia: H. C. Baird. 1865. 16. (131 S.) 2 $.

Winkler, E., Die Akustik in elementarer Darstellung. Leitfaden für Gymnasien, Real- und Gewerbeschulen. [Abdruck aus der Einladungsschrift zu den öffentlichen Prüfungen des Lehr- und Erziehungs-Institutes für Knaben in Friedrichstadt-Dresden.] Dresden, Türk. 1865. gr. 8. (90 S. mit eingedr. Holzschn.) $^1/_2$ Thlr.

Wolf, Emil, Die mittlere Zusammensetzung der Asche aller land- und forstwirthschaftlich wichtigen Stoffe. Nebst Nachweisung der Quellen und erläuternden Bemerkungen. Ein Hülfsmittel für die Statik der Forst- und Landwirthschaft. Stuttgart, Lindemann. 1865. gr. 8. (VIII, 84 S.) $^1/_2$ Thlr.

Wood, George B., and Franklin **Bache,** The dispensatory of the United States of America. 12. edition, carefully revised. Philadelphia: J. B. Lippincott & Co. 1865. 8. (XII, 1704 S.) 10 $.

Woordenboek der zuivere en toegepaste scheikunde, bewerkt door J. P. C. van Tricht. Vol. 381—430 en plaat XLIII—XLV. (Pis—Sago.) Leyden, de Breuk & Smits. Rotterdam, H. Nijgh. 1865. Roy. 8.

Zeuner, Gustav, Grundlage der mechanischen Wärmetheorie. Mit Anwendungen auf die der Wärmelehre angehörigen Theile der Maschinenlehre, insbesondere auf die Theorie der calorischen Maschinen und Dampfmaschinen. 2., vollständig umgearbeitete Auflage. 1. Hälfte. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Leipzig, Felix. 1865. gr. 8. (II, 256 S.) $1^2/_3$ Thlr.

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 9. Neue Folge. 11. Jahrg. 28. Februar 1866.

Inhalt. Ueber einige Siliciumverbindungen, von HUGO SCHIFF. — Ueber die quantitative Analyse gemischter Flüssigkeiten mittels ihrer Brechungsexponenten und specifischen Gewichte, von H. LANDOLT. — Eine neue Methode, Stickstoff in organischen und unorganischen Körpern zugleich mit Kohlenstoff und Wasserstoff zu bestimmen, von GILBERT WHEELER. — Ueber eine physiologisch interessante Eigenschaft der Ameisensäure, von JODIN. — Ueber die Einwirkung von essigsaurem Chlor auf Aethylen, von SCHÜTZENBERGER und LIPPMANN. — Litterarische Neuigkeiten.

Ueber einige Siliciumverbindungen,

von HUGO SCHIFF.

Man nahm bisher an, dass die weisse Substanz, welche das Fluorsilicium mit dem atmosphärischen Wasserdampfe bildet, reine Kieselsäure sei. Indess hat schon LANDOLT nachgewiesen, dass dieselbe bis zum Verschwinden der sauren Reaction mit warmem Wasser gewaschen und bis zu constantem Gewichte bei 130° getrocknet, noch einen beträchtlichen Fluorgehalt zeigt. Da jedoch LANDOLT bei der Analyse Zahlen erhielt (Kiesels. 85,5—86,5 p. c., Fluor 12 p. c.), die sich weder zu 100 ergänzen, noch in einfachem Verhältnisse der Aequivalente zu einander stehen, so hat derselbe aus seinen Analysen eine Formel nicht entwickelt, obwohl er andererseits die Möglichkeit, dass es sich hier um eine chemische Verbindung handele, nicht gerade verwirft. Die fragliche Verbindung ist nun nach dem Verf. *Monohydrodisiliciummonofluorür* $= \left.\begin{matrix}Si_2\\H\\Fl\end{matrix}\right\}O_4$ (gef. 85,5—86,5 SiO_2, 12 Fl; ber. 85,7 SiO_2, 13,5 Fl, 0,8 H). Sie bildet sich aus Fluorkiesel nach der Gleichung $5SiFl_4 + 4H_2O = Si_2HO_4Fl + 3SiH_2Fl_6 + HFl$. In Folge einer secundären Reaction scheint sich ein wenig freie Kieselsäure beizumengen, etwa 1 Aeq. SiO_2 auf 8 Aeq. des Fluorürs. Ein solches Gemenge fordert: 86,4 p. c. SiO_2, 12,8 p. c. Fl.

Beim Glühen wird Fluorwasserstoff frei, der mit der Kieselsäure Fluorsilicium bildet. Letzteres wird durch den Wasserdampf zum Theil in Fluorkieselwasserstoff verwandelt. Die Zersetzung beim Glühen erfolgt nach der Gleichung:

$$8\,Si_2HO_4Fl + SiO_2 = 2\,Si_5HO_{16}Fl + SiFl_4 + 2\,H_2O + 2\,HFl.$$

Der hierdurch bedingte Verlust berechnet sich auf 15,3 p. c. C; gef. 15,3—16,5 p. c. C. Die zurückbleibende viermal condensirtere Verbindung bildet das *Monohydro-Octosilicium-Monofluorür* $\left.\begin{matrix}Si_8\\H\\Fl\end{matrix}\right\}O_{16}$ (ber. 96,0 SiO_2, 3,8 Fl, 0,2 H; gef. 94,2—94,6 SiO_2, 3,06 Fl).

Vielleicht enthält der Rückstand mehrere derartige Körper, da bei zunehmender Condensation die Zusammensetzungen sich so ähnlich werden, dass die blosse Analyse kaum für die Formel entscheiden kann, zumal wenn man keine Mittel hat, um die Verbindung zu reinigen.

In diese Classe von Verbindungen gehören auch die verschieden zusammengesetzten Oxychlorüre, Oxyfluorüre etc. des Siliciums, Zinns und Titans. Die Verbindung vom Typus $TiO_2, TiCl_2$ (ältere Formel) wird zu Monohydro-Monotitan-Dichlorür. Fluorhydrine und Chlorhydrine des Siliciums, in welchen der Wasserstoff durch Metalle vertreten ist, finden sich als wohlcharakterisirte Mineralspecies. So entsprechen dem Hydrate $Si_3H_8O_{10}$

$$\text{Topas } \left.\begin{matrix}Si_3\\(AlO)_6\\Fl_2\end{matrix}\right\}O_8 \qquad (Al'O \text{ äq. } H)$$

$$\text{Sodalith } \left.\begin{matrix}Si_3\\(AlO)_3\\Na_4\\Cl\end{matrix}\right\}O_9$$

dem Hydrate $Si_3H_6O_9$

$$\text{Lepidolith } \left.\begin{matrix}Si_3\\(AlO)_2\\(KaLi)_2\\Fl_2\end{matrix}\right\}O_7$$

dem Hydrate $Si_5H_{12}O_{16}$

$$\text{Leukophan } \left.\begin{matrix}Si_5\\(BeO)_2\\(Cu^3/_4Na^1/_4)_8\\Fl_2\end{matrix}\right\}O_{14}$$

dem Hydrate $Si_6H_{14}O_{19}$

$$\text{Turmalin } \left.\begin{matrix}Si_6\\(RO)_{10}\\R_3\\Fl\end{matrix}\right\}O_{18}$$

dem Hydrate $Si_6H_{10}O_{17}$

$$\text{Passauit } \left.\begin{matrix}Si_6\\(AlO)_4\\(Ca^4/_5\,Na^1/_5)_5\\Cl\end{matrix}\right\}O_{16}$$

dem Hydrate $Si_{12}H_{22}O_{35}$

$$\text{Tremolith (von Fahlun) } \left.\begin{matrix}Si_{12}\\21\,(Mg^5/_7\,Ca^2/_7)\\Fl\end{matrix}\right\}O_{34}$$

Diese Formeln haben unstreitig vor den dualistischen der Mineralogen manchen Vorzug. Die Vernachlässigung geringer Mengen von Chlor oder Fluor in vielen Mineralien, theils weil die Menge zu gering ist, theils weil man mit Rammelsberg annimmt, dass das Fluor an und für sich nicht für die Mineralspecies charakteristisch sei und nur einen Theil des Sauerstoffs vertrete, ist, abgesehen von allem Anderen, auch insofern nicht zulässig, als das Fluor immer H_2O des Hydrats vertritt. Wollte man das Fluor vernachlässigen oder als Vertreter des Sauerstoffs betrachten, so würde man viele Formeln theils verdoppeln, theils vervierfachen müssen.

Derartige Fluorsilicate scheinen aus Fluorkalium und Kieselsäure entstehen zu können. Ersteres löst beim Schmelzen sehr leicht sein halbes Gewicht an Kieselsäure und kann bis zu seinem eigenen Gewichte davon aufnehmen, ohne dass dabei eine gas- oder dampfförmige Substanz entweicht. Kaliumsilicat $Si_2K_2O_5$ schmilzt ebenfalls sehr leicht mit Fluorkalium zusammen. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. 4. Supplementbd. Hft. 1. S. 27. 1865.*)

Ueber die quantitative Analyse gemischter Flüssigkeiten mittels ihrer Brechungsexponenten und specifischen Gewichte,

von H. Landolt.

In einer früheren, auch im *Centralbl.* (*1865. S. 112*) erwähnten Arbeit über den Einfluss der atomistischen Zusammensetzung C-, H- und O-haltiger flüssiger Verbindungen auf die Fortpflanzung des Lichtes hat der Verf. den Nachweis geliefert, dass

1. Dichte d und Brechungsindex n eines Körpers sich unter dem Einflusse der Temperatur in der Art ändern, dass der Werth $\frac{n-1}{d}$, der als specifisches Brechungsvermögen bezeichnet wird, stets constant bleibt;

2. die Beziehung zwischen dem specifischen Brechungsvermögen einer Mischung $\left(\frac{N-1}{D}\right)$ und denjenigen ihrer Bestandtheile ausgedrückt werden kann durch die Formel:

$$\frac{N-1}{D}P = \frac{n-1}{d}p + \frac{n_,-1}{d_,}p_, + \frac{n_{,,}-1}{d_{,,}}p_{,,} + \ldots,$$

worin $\frac{n-1}{d}$, $\frac{n_,-1}{d_,}$ ... die specifischen Brechungsvermögen der Bestandtheile, p, p, ... die Gewichtsmengen derselben und P das Gesammtgewicht der Mischung bedeutet.

Hat man daher aus Brechungsindex und Dichte das specifische Brechungsvermögen einer Mischung bei irgend einer Temperatur ermittelt, und kennt man ferner die entsprechenden Werthe für ihre Bestandtheile, so lässt sich, wenn blos zwei derselben vorhanden sind, leicht das Gewichtsverhältniss der letzteren berechnen. Setzt man P = 100, so erhält man dasselbe sofort in Procenten aus den Gleichungen:

$$\frac{n-1}{d}p + \frac{n_,-1}{d_,}(100-p) = \frac{N-1}{D}.100$$

woraus

$$p = \frac{100\left(\frac{N-1}{D} - \frac{n_,-1}{d_,}\right)}{\frac{n-1}{d} - \frac{n_,-1}{d_,}}$$

$$p_, = 100 - p.$$

Zur Prüfung der Methode bestimmte der Verf. für eine Anzahl von Flüssigkeiten und Mischungen derselben nach bekannten Verhältnissen das spec. Gewicht und den Brechungsindex bezogen auf die rothe Linie des Wasserstoffs und berechnete daraus die procentische Zusammensetzung. In folgender Tabelle sind die Resultate, sowie die zu ihrer Berechnung nöthigen Daten zusammengestellt.

	n	d	$\frac{n-1}{d}$	Berechnete Zusammensetzung	Wirkliche Zusammensetzung
Amylalkohol	1,4057	0,8135	0,4987	47,4	47,8
Methylalkohol	1,3279	0,7964	0,4117	52,6	52,2
Mischung	1,3640	0,8038	0,4529	100,0	100,0
Essigsäure	1,3706	1,0518	0,3523	40,3	40,5
Buttersäure	1,3955	0,9610	0,4116	59,7	59,5
Mischung	1,3850	0,9930	0,3877	100,0	100,0
Aethylalkohol	1,3606	0,8011	0,4501	49,8	50,0
Ameisensäure	1,3693	1,2211	0,3024	50,2	50,0
Mischung	1,3610	0,9602	0,3760	100,0	100,0
Bittermandelöl	1,5391	1,0474	0,5147	69,8	69,7
Ameisensäure	1,3693	1,2211	0,3024	30,2	30,3
Mischung	1,4900	1,0876	0,4505	100,0	100,0

Für Amylalkohol in der Mischung mit Methylalkohol erhält man beispielsweise die Gleichung

$$p = \frac{100\,(0{,}4529 - 0{,}4117)}{0{,}4987 - 0{,}4117} = 47{,}4 \text{ p. c.}$$

Zur Benutzung der Methode in der chemischen Praxis ist vor allen Dingen ein leichtes und sicheres Verfahren zur Ermittelung des Brechungsexponenten von Flüssigkeiten nothwendig. Der Verf. empfiehlt zu diesem Zwecke die kleinen Spectrometer, die aus der Werkstätte des Dr. MEYERSTEIN in Göttingen hervorgehen und die die Brechungsindices sicher auf drei Decimalstellen, schwankend in der vierten um 3 bis 4 Einheiten zu bestimmen erlauben. Man muss bei der Bestimmung des Brechungsexponenten der Flüssigkeit die Temperatur derselben an dem in das Prisma eingetauchten Thermometer wenigstens bis auf $^1/_4$ Grad genau beobachten, um dann bei derselben Temperatur das spec. Gewicht der Flüssigkeit zu ermitteln. Die gleiche Beobachtungstemperatur für Brechungsindex und Dichte braucht aber natürlich stets nur für die nämliche Flüssigkeit innegehalten zu werden, bei den verschiedenen Substanzen, welche bei einer Analyse in Betracht kommen, kann dieselbe wechseln, da das spec. Brechungsvermögen $\frac{n-1}{d}$ sich mit der Temperatur nicht ändert.

Um die Grösse des Einflusses zu ermitteln, welchen die Beobachtungsfehler auf das Resultat der Analyse ausüben, bestimmte der Verf. für eine Mischung von Chloroform und Alkohol, sowie für beide Flüssigkeiten allein die Brechungsexponenten und zugehörigen spec. Gew. zu drei verschiedenen Malen, und zwar bei verschiedenen Temperaturen. Es ergaben sich nachstehende Beobachtungsresultate:

Temgeratur t	Winkel der kleinsten Ablenkung a	Brechungsindex n	Dichte d	Spec. Brechungsvermögen $\frac{n-1}{d}$
		Alkohol		
23,0°	19° 56′ 30″	1,3605	0,7941	0,45397
23,5°	19° 56′ 00″	1,3603	0,7936	0,45400
25,2°	19° 53′ 30″	1,3596	0,7922	0,45392
		Chloroform		
15,0°	25° 12′	1,4491	1,5012	0,29916
20,0°	25° 1′	1,4461	1,4910	0,29920
24,5°	24° 52′	1,4436	1,4834	0,29905
		Mischung		
18,0°	23° 56′	1,4280	1,3403	0,31933
20,0°	23° 53′	1,4272	1,3373	0,31944
22,5°	23° 46′	1,4252	1,3328	0,31910

Der brechende Winkel des Prismas war bei allen Versuchen 49° 30′.

Wie man aus der letzten Columne sieht, stimmen die drei Werthe nicht, wie es die Formel $\frac{n-1}{d}$ fordert, ganz überein, sondern zeigen in Folge der Beobachtungsfehler kleine Differenzen. Combinirt man diese 9 gefundenen Werthe für $\frac{n-1}{d}$ verschiedenartig in der Glei-

chung $\frac{N-1}{D} 100 = \frac{n-1}{d} p + \frac{n,-1}{d,} (100 - p)$, so erhält man, wie leicht einzusehen, folgende 27 Gleichungen, um den Procentgehalt an Alkohol zu finden:

					p	
1.	0,45397 p +	0,29916	(100 — p)	= 31,933	13,03	p. c.
2.	- p +	-	(100 — p)	= 31,944	13,10	-
3.	- p +	-	(100 — p)	= 31,910	12,88	-
4.	- p +	0,29920	(100 — p)	= 31,933	13,01	-
5.	- p +	-	(100 — p)	= 31,944	13,08	-
6.	- p +	-	(100 — p)	= 31,910	12,86	-
7.	- p +	0,29905	(100 — p)	= 31,933	13,09	-
8.	- p +	-	(100 — p)	= 31,944	13,16	-
9.	- p +	-	(100 — p)	= 31,910	12,94	-
10.	0,45400 p +	0,29916	(100 — p)	= 31,933	13,03	-
11.	- p +	-	(100 — p)	= 31,944	13,10	-
12.	- p +	-	(100 — p)	= 31,910	12,87	-
13.	- p +	0,29920	(100 — p)	= 31,933	13,00	-
14.	- p +	-	(100 — p)	= 31,944	13,07	-
15.	- p +	-	(100 — p)	= 31,910	12,85	-
16.	- p +	0,29905	(100 — p)	= 31,933	13,09	-
17.	- p +	-	(100 — p)	= 31,944	13,16	-
18.	- p +	-	(100 — p)	= 31,910	12,94	-
19.	0,45392 p +	0,29016	(100 — p)	= 31,933	13,03	-
20.	- p +	-	(100 — p)	= 31,944	13,10	-
21.	- p +	-	(100 — p)	= 31,910	12,88	-
22.	- p +	0,29920	(100 — p)	= 31,933	13,01	-
23.	- p +	-	(100 — p)	= 31,944	13,08	-
24.	- p +	-	(100 — p)	= 31,910	12,86	-
25.	- p +	0,29905	(100 — p)	= 31,933	13,10	-
26.	- p +	-	(100 — p)	= 31,944	13,17	-
27.	- p +	-	(100 — p)	= 31,910	12,95	-

Im Mittel erhält man daraus den Procentgehalt an Alkohol = 13,02, der wirkliche Werth betrug 13,11 p. c. Die grösste Abweichung des gefundenen Alkohols vom wirklichen beträgt 0,26 p. c. und die grösste Differenz der Analysen untereinander ist 0,32 p. c.

Die Rechnung muss natürlich ein um so unsichereres Resultat liefern, je weniger die betreffenden Flüssigkeiten in ihrem specifischen Brechungsvermögen sich von einander unterscheiden. Da man mit Hülfe eines Meyerstein'schen Spectrometers die Brechungsexponenten sicher auf drei Decimalen erhält, und es auch leicht ist, das spec. Gewicht der Flüssigkeiten auf 2 bis 3 Einheiten in der vierten Decimale genau zu bestimmen, so werden die Fehler, welchen das spec. Brechungsvermögen unterworfen ist, ebenfalls erst in der vierten Decimale auftreten. Bei der grössten Zahl von Analysen fällt nun, indem man zur Berechnung des Procentgehaltes des einen Bestandtheils die Differenzen im spec. Brechungsvermögen bildet, blos die erste Decimale fort,

und es bleiben daher noch genug sichere Stellen übrig, um wenigstens die ganzen Procente richtig zu erhalten, wie dies auch sämmtliche der mitgetheilten Beispiele zeigen.

Um die praktische Anwendbarkeit seiner Methode zu zeigen, hat der Verf. nachfolgende Versuche angestellt. 200 Grm. eines Gemenges von gleichen Gewichtstheilen Amyl- und Aethylalkohol unterwarf man in einem langhalsigen Kolben der fractionirten Destillation und fing das Uebergehende in sieben Portionen auf. Die Flüssigkeit begann bei 80° zu destilliren, der Siedepunkt stieg zuletzt auf 132°. Der Aethylalkohol besass $\frac{n-1}{d} = 0{,}4539$, der Amylalkohol 0,5033. Die erhaltenen Destillate gaben nachfolgende Zahlen:

Portion	I. 80-90°	II. 90-100°	III. 100-110°	IV. 110-120°	V. 120-130°	VI. 130-131°	VII. 131-132°
$\frac{n-1}{d}$	0,4598	0,4628	0,4729	0,4774	0,4942	0,5011	0,5032
Aethylalkohol	88,1	82,0	61,5	52,4	18,4	4,5	0,2
Amylalkohol	11,9	18,0	38,5	47,6	81,6	95,5	99,8
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	

Man sieht aus dieser Tabelle, dass ein Gemenge von gleichen Theilen Aethyl- und Amylalkohol sich durch einmalige fractionirte Destillation nur sehr unvollständig zerlegen lässt. Gegenwärtig ist Aldenkortt in des Verf.s Laboratorium damit beschäftigt, auf diese Weise die fractionirte Destillation genauer zu studiren.

Auf gleiche Weise lässt sich die optische Analyse benutzen, um z. B. die gegenseitigen Löslichkeitsverhältnisse zwischen Essigäther und Wasser zu bestimmen. Reiner Essigäther wurde mit Wasser bei der Temperatur 23° längere Zeit geschüttelt und nach eingetretener Trennung der Flüssigkeiten jede der beiden Schichten untersucht. Man erhielt:

Essigäther $\frac{n-1}{d}$	0,4138
Wasser	0,3324
Obere Schicht	0,4105
Untere Schicht	0,3391

Danach berechnet sich für die obere Schicht 95,9 p. c. Essigäther und 4,1 p. c. Wasser, für die untere 8,2 p. c. Essigäther und 91,8 p. c. Wasser.

Diese Methode der optischen Analyse muss aber auch noch einer weiteren Ausdehnung fähig sein. In der früher erwähnten Abhandlung hat nämlich der Verfasser den Nachweis geliefert, dass die Formel $\frac{N-1}{D} P = \frac{n-1}{d} p + \frac{n,-1}{d,} p$, nicht nur für mechanische Gemenge, sondern auch für chemische Verbindungen Gültigkeit hat, und man muss daher auch auf letztere dieses analytische Verfahren anwenden können, vorausgesetzt, dass das spec. Brechungsvermögen der Ele-

mente, aus welchen die Verbindung besteht, bekannt ist. Man kann dasselbe entweder aus den Beobachtungen n und d der Elemente im freien Zustande ableiten, oder es lässt sich, wie der Verf. ebenfalls schon früher gezeigt hat, dasselbe aus ihren chemischen Verbindungen berechnen, und zwar mit Hülfe des sogenannten Refractionsäquivalents, dem Producte aus Atomgewicht und spec. Brechungsvermögen. Für die drei Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff hat der Verf. früher die Refractionsäquivalente aus denjenigen einer grossen Zahl ihrer Verbindungen berechnet, und zwar mit Zugrundelegung der für die rothe Linie (α) des Wasserstoffspectrums ermittelten Brechungsexponenten. Führt man die nämliche Rechnung auch in Bezug auf die für die grüne (β) und violette (γ) Wasserstofflinie bestimmten Brechungsindices aus, und leitet schliesslich aus den erhaltenen Refractionsäquivalenten durch Division mit den Atomgewichten das spec. Brechungsvermögen der drei Elemente ab, so lassen sich für dasselbe folgende Zahlen aufstellen:

	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$\frac{n_\beta - 1}{d}$	$\frac{n_\gamma - 1}{d}$
C	0,42205	0,43093	0,43738
H	1,30160	1,31610	1,31930
O	0,17280	0,17596	0,17703

Mit Hülfe dieser 9 Constanten muss sich nun die procentische Zusammensetzung einer aus C, H und O bestehenden flüssigen chemischen Verbindung berechnen lassen, wenn deren Brechungsexponenten ($N\alpha$, $N\beta$, $N\gamma$) für die drei Linien des Wasserstoffspectrums, sowie das spec. Gewicht D ermittelt worden ist. Leitet man aus diesen Beobachtungen zunächst das spec. Brechungsvermögen der Verbindung bezüglich der drei Strahlen ab, und setzt:

$$100\,\frac{N\alpha - 1}{D} = A;\quad 100\,\frac{N\beta - 1}{D} = B;\quad 100\,\frac{N\gamma - 1}{D} = C,$$

so erhält man, wenn der gesuchte Procentgehalt an Kohlenstoff mit x, derjenige an Wasserstoff mit y und der an Sauerstoff mit z bezeichnet wird, zur Berechnung der Zusammensetzung der Substanz die drei Gleichungen:

$$0{,}42205\,x + 1{,}30160\,y + 0{,}17280\,z = A$$
$$0{,}43093\,x + 1{,}31610\,y + 0{,}17596\,z = B$$
$$0{,}43738\,x + 1{,}31930\,y + 0{,}17703\,z = C$$

Mit Hülfe dieser drei Gleichungen wurden mehrere chemische Verbindungen analysirt, von denen wir hier jedoch nur einige beispielsweise anführen können.

Aethylalkohol: $d = 0{,}8011$; $n\alpha = 1{,}36054$; $n\beta = 1{,}36665$; $n\gamma = 1{,}36997$, woraus $A = 45{,}005$; $B = 45{,}768$; $C = 46{,}183$.

C_2H_6O		Optische Analyse
C	52,2	51,9
H	13,0	12,9
O	34,8	36,2
	100,0	101,0

Essigsäure: $d = 1{,}0514$; $n\alpha = 1{,}36985$; $n\beta = 1{,}37648$; $n\gamma = 1{,}38017$, woraus $A = 35{,}177$; $B = 35{,}807$; $C = 36{,}158$.

$C_2H_4O_2$		Optische Analyse
C	40,0	43,4
H	6,7	6,8
O	53,3	46,0
	100,0	96,2

Am wenigsten stimmt in den angeführten Beispielen der Sauerstoff, am besten noch Kohlenstoff und Wasserstoff. Der Grund hierfür liegt jedenfalls in der mangelhaften Bestimmung des spec. Brechungsvermögens der drei Elemente. Diese Beobachtungsfehler besitzen ausserdem noch einen sehr grossen Einfluss, weil die Brechungsexponenten für die drei Linien des Wasserstoffspectrums nur wenig von einander abweichen. Ferner ist nicht zu vergessen, dass die Gleichung $\frac{N-1}{D} P = \frac{n-1}{d} p + \frac{n,-1}{d,} p, + \ldots$ blos die Bedeutung einer Interpolationsformel besitzt, und, wie der Verf. bei einer früheren Gelegenheit ausgeführt hat, nur auf schwach brechende Mittel sich bezieht.

Bessere Ergebnisse erhält man bei binären flüssigen Verbindungen, besonders bei flüssigen Kohlenwasserstoffen, wozu blos die Kenntniss eines einzigen Brechungsexponenten erforderlich ist. Für reines Amylen wurde z. B. gefunden: $d = 0{,}6733$ und $n\alpha = 1{,}37061$, woraus $\frac{n-1}{d} = 0{,}55044$. Berechnet man den Wasserstoffgehalt x aus der Gleichung: $1{,}30160\,x + 0{,}42205\,(100 - x) = 55{,}044$, so erhält man

C_5H_{10}		Optische Analyse
C	85,7	85,4
H	14,3	14,6
	100,0	100,0.

(*Annal. d. Chem. und Pharm. IV. Suppl.-Bd. 1. Heft. S. 1. 1865.*)

Eine neue Methode, Stickstoff in organischen und unorganischen Körpern zugleich mit Kohlenstoff und Wasserstoff zu bestimmen,

von Gilbert Wheeler.

Namentlich bei solchen Substanzen, von denen nur geringe Mengen zur Untersuchung zu Gebote stehen, ist es wünschenswerth Kohlen-, Wasser- und Stickstoff in einer Portion bestimmen zu können, um das vorhandene geringe Material durch mehrere Analysen nicht noch mehr schwächen zu müssen. Man kann dies durch folgende Einrichtung des Verbrennungsapparates erreichen; das etwa 2 bis $2^1/_2$ Fuss lange Verbrennungsrohr ist hinten rund zugeschmolzen. Zuerst kommt eine Mischung von etwa 3—5 Grm. chlorsaurem Kali mit etwa ebensoviel frisch geglühtem Kupferoxyd hinein, darauf folgt eine etwa 2 Zoll lange Schicht reines Kupferoxyd und auf dieses eine gewogene Menge chemisch reines bei 100° getrocknetes oxalsaures Bleioxyd, welches so mit dem Kupferoxyd vermischt ist, dass man die Stelle, wo es liegt, gerade noch durch die etwas hellere Färbung erkennen kann, und zwischen ihr und dem chlorsauren Kali noch ein Zoll reines Kupferoxyd bleibt. Auf das Bleisalz folgt im Rohre wieder eine Schicht reines Kupferoxyd, darauf die getrocknete Substanz, welche gut mit demselben gemischt wird, dann wieder reines Oxyd und endlich 3 bis 6 Zoll metallisches frisch reducirtes Kupfer. An das auf diese Weise hergerichtete Verbrennungsrohr schliesst sich wie gewöhnlich das Chlorcalciumrohr und der Kaliapparat, an dessen anderem Ende ein für allemal ein Röhrchen mit festem Kalihydrate befestigt ist. Auf dieses steckt man ein etwa 4 Zoll langes dickwandiges Kautschukrohr, in welchem ein etwa ebenso langes, am Ende aufwärts gebogenes und in eine stumpfe Spitze ausgebogenes Glasrohr steckt, welches mit einem Bunsen'schen Quecksilbergasometer verbunden wird.

Nachdem man sich auf bekannte Weise von dem Schlusse des ganzen Apparats überzeugt hat, vertreibt man zunächst durch Erhitzung des hinteren Endes des Rohrs die atmosphärische Luft durch den Sauerstoff des chlorsauren Kalis, ohne jedoch bis jetzt das Gasometer angelegt zu haben. Sobald der Sauerstoff deutlich aus dem Gaszuleitungsrohre austritt, entfernt man das Feuer von dem chlorsauren Kali und entwickelt durch Erhitzen des Bleisalzes Kohlensäure, welche den Sauerstoff austreibt.

Die Kohlensäure dieses Salzes wird natürlich in Rechnung gebracht, und es hängt somit von seiner Reinheit die Genauigkeit der Kohlenstoffbestimmung ab. Der Verf. stellt es dar, indem er essigsaures Bleioxyd mit krystallisirter Oxalsäure fällt, das Salz lässt sich gut auswaschen und entspricht in völlig getrocknetem Zustande der Formel PbO, C_2O_3, es zersetzt sich beim Liegen an der Luft nicht und ist wenig hygroskopisch. Da man nie mehr als 0,5 Grm. anwendet, so ist der Fehler, den man etwa dadurch macht, dass man die theoretisch berechnete Kohlensäuremenge statt der wirklichen in Rech-

nung bringt, ein verschwindend kleiner. Bei dem so dargestellten Salze $PbOC_2O_3$ fand der Verf. im Mittel mehrerer Versuche statt der theoretischen Zahl 29,815 p. c. Kohlensäure 29,8365 p. c. Dies würde bei Anwendung von 0,5 Grm. des Salzes auf Kohlenstoff berechnet einen Fehler von 0,0000291 Grm. geben, wenn man bei der Berechnung den theoretischen Werth zu Grunde gelegt hätte.

Sobald man anfängt durch die Erhitzung des Bleisalzes Kohlensäure zu entwickeln, taucht man das Gasleitungsrohr unter Quecksilber, damit nicht in Folge der Absorption der Kohlensäure durch die Kalilauge ein Wiedereindringen von Luft stattfinden kann. Sobald man diese Absorption bemerkt, fängt man an das metallische Kupfer zu erhitzen, welches nun völlig blank dabei bleibt. Wenn die dunkle Rothgluth erreicht ist, schreitet man weiter nach hinten fort, fügt zugleich das Gaszuleitungsrohr an das Gasometer, ohne es aus dem Quecksilber zu ziehen, an und leitet die Verbrennung wie bei jeder anderen Analyse. Wenn endlich das ganze Rohr mit Ausnahme des hinteren Endes glüht, fängt man wieder an durch Erhitzung des in letzterem noch übrigen chlorsauren Kalis Sauerstoff zu entwickeln, welcher allmälig fortwärtsschreitend endlich auch an das Kupfer kommt und dieses oxydirt. Man muss dann den Sauerstoffstrom mässigen, weil derselbe sonst, wenn das letzte Atom Kupfer oxydirt ist, mit solcher Schnelligkeit durch den Kaliapparat hindurchgehen würde, dass er unfehlbar etwas Kohlensäure mit in das Gasometer reissen würde. Lässt man jedoch den Strom zu langsam gehen, so steigt das Quecksilber wohl bis in den Kaliapparat zurück und ist dann kaum mehr aufzuhalten. Es ist dies also ein Punkt der Analyse, der eine grosse Geduld und Geschicklichkeit erfordert.

Das Gasgemenge wird nun in ein Eudiometer übergeführt und dort der Analyse unterworfen. Da das Gasometer mit einer Millimeterscala versehen ist, so braucht man nicht die ganze Menge, sondern blos einen aliquoten Theil auf einmal zu untersuchen, wodurch man geschützter ist, da man, falls die eine Analyse missglücken sollte, stets noch Gas übrig hat, sie zu wiederholen.

Die von dem Verf. mitgetheilten, auf diese Weise ausgeführten Analysen stimmen sehr nahe mit der Berechnung, z. B. Harnstoff: gef. 19,84 C, 7,01 H, 46,40 N; ber. 20,00 C, 6,67 H, 46,67 N. Hippursaures Ammoniak: gef. 57,509 C, 6,017 H, 10,984 N; ber. 6,57 C, 5,6 H, 11,2 N. Asparagin: gef. 36,195 C, 5,985 H, 21,009; ber. 36,364 C, 6,060 H, 21,212 N. (*Journ. f. prakt. Chem. Bd. 96. Hft. 4. S. 239.*)

Ueber eine physiologisch interessante Eigenschaft der Ameisensäure,

von Jodin.

Zwischen Thier- und Pflanzenreich könnte man bei einer Classification in gewisser Hinsicht die Hefe und die anderen einzelligen Pflan-

zen stellen, die wie die Pflanze ihren Stickstoff aus Ammoniak und Salpetersäure ziehen können, dagegen aber wie das Thier den Kohlenstoff blos zu assimiliren vermögen, wenn er ihnen im Zustande einer ternären Verbindung dargeboten wird. Der Verf. hat nun schon seit längerer Zeit durch Versuche die einfachste ternäre Verbindung zu ermitteln gesucht, deren Kohlenstoff noch durch die genannten Pflanzen assimilirbar ist, und hat gefunden, dass beinahe alle ternären Verbindungen thierischen oder vegetabilischen Ursprungs, Zucker, Weinsäure, Bernsteinsäure, Essigsäure und Oxalsäure etc. etc. in Verbindung mit Ammoniak, Phosphorsäure, Kali u. s. w. Flüssigkeiten geben, in welchen unter günstigen Umständen sich Organismus auf Kosten der ternären Kohlenstoffverbindung entwickeln können. Eine Ausnahme hiervon macht nun die Ameisensäure, die weder in freiem noch im gesättigten Zustande mit Phosphorsäure, Ammoniak, Kali etc. eine ernährende Flüssigkeit erzeugen kann. Der Verf. hat länger als sechs Monate derartige Mischungen aufheben können, ohne das die geringste Spur einer Vegetation die vollkommene Klarheit der Flüssigkeit und ihre chemische Zusammensetzung geändert hätte.

Bringt man in eine Flüssigkeit ausser den gewöhnlichen Mineralbestandtheilen der Pflanzennahrung Ameisensäure und Zucker, und sättigt erstere genau mit Kalk oder einem Alkali, so entwickelt sich bald eine reichliche Vegetation, und man findet schliesslich, dass eine grössere oder geringere Menge Ameisensäure während derselben verschwunden ist, jedoch lässt es der Verf. dahingestellt, ob dieses Verschwinden der Ameisensäure in diesem Falle wirklich auf einer Assimilation ihres Kohlenstoffs von Seiten der Pflanze beruht, oder ob sie nicht etwa bedingt wird durch eine ausserhalb des Organismus vor sich gehende Oxydation. Lässt man aber auch nur eine geringe Menge freier Ameisensäure in der Flüssigkeit, so bleibt die zuckerhaltige Flüssigkeit auch unter den günstigsten Umständen unverändert.

Eine Vergleichung, die der Verf. mit Rücksicht auf diese Eigenschaft zwischen Phenylsäure und Ameisensäure anstellte, fiel entschieden zu Gunsten der letzteren aus. Von Flüssigkeiten, von denen die eine unter sonst gleichen Bedingungen Ameisensäure, die andere Phenylsäure enthielt, zeigte sich die erstere weit weniger zur Entwickelung von Organismen geneigt, als die zweite.

Bei Versuchen, die der Verf. bezüglich der Conservirung von Fleisch anstellte, fiel dagegen der Vergleich zu Gunsten der Phenylsäure aus. Es erklärt sich dies jedoch dadurch, dass die über dem Fleische stehende Flüssigkeit alkalisch geworden war und die Säuren sich daher nicht mehr im freien, sondern im gesättigten Zustande befanden. Aus dem oben Gesagten geht aber hervor, dass die Ameisensäure ihre conservirende Wirkung hauptsächlich blos im freien Zustande auszuüben vermag, während die Phenylsäure gerade im Gegentheile auch in schwach alkalischen Flüssigkeiten wirksam zu bleiben scheint. (*Compt. rend. T. 61. p. 1179. Décbr. 1865.*)

Ueber die Einwirkung von essigsaurem Chlor auf Aethylen,

von Schützenberger und Lippmann.

Bekanntlich verbindet sich nach Carius Unterchlorigsäurehydrat direct mit Aethylen, um das Monochlorhydrin des Glykols zu geben. Das sogenannte essigsaure Chlor Schützenberger's $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}O$ unterscheidet sich nun von dem Unterchlorigsäurehydrat blos durch Substitution des Acetyls für Wasserstoff, und es war daher zu erwarten, dass sich analog der Addition von Unterchlorigsäurehydrat folgende Gleichung würde realisiren lassen:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\Cl\end{matrix}\right\}O + C_2H_4 = \left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O \atop Cl$$

In der That hat das Experiment diese Voraussetzung bestätigt. Lässt man in ein Gemenge von essigsaurem Chlor und wasserfreier Essigsäure einen trockenen Aethylenstrom eintreten, während man gut abkühlt, so wird das Gas unter Erwärmung absorbirt. Sobald kein Aethylen mehr absorbirt wird, ist auch alles essigsaure Chlor verschwunden.

Um das Reactionproduct zu erhalten, schüttelt man mit viel Wasser und trennt das sich dabei ausscheidende schwere und farblose Oel von der übrigen Flüssigkeit. Beim Destilliren gehen $^2/_3$ desselben bei 148° über, dann steigt das Thermometer auf 190°, wo eine gewisse Menge einer zweiten farblosen Flüssigkeit übergeht und endlich destillirt in noch höherer Temperatur ein dritter Körper.

Die bei 148° siedende Flüssigkeit ist *Glykol-Acetochlorhydrin* $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_4\end{matrix}\right\}O$ Cl. Dasselbe zersetzt sich schnell mit Kali oder Kalk und giebt ein sehr flüchtiges, eigenthümlich riechendes Product, das Aethylenoxyd sein muss. Mit Wasser erhitzt, bekommt man Salzsäure und Essigsäure.

Andere Kohlenwasserstoffe, wie Acetylen, Benzin, Naphtalen, verbinden sich gleichfalls mit essigsaurem Chlor und geben neue Derivate, deren Studium sich die Verff. vorbehalten. (*Bulletin de la Soc. Chim. Décembre 1865. p. 438.*)

Litterarische Neuigkeiten.

Arago, François, Œuvres. 2. édition, mise au courant des progrès de la science; par J. A. Barral. Notices biographiques. Tome 1. Notices scientifiques. Tome 2. Voyages scientifiques. Paris, Morgand. 1865. gr. 8. (XXXII, 1998 S.) à 7 fr. 50 ct.

Bacaloglo, E., Considérations théoriques sur la chimie. Paris, Giraud. 1865. gr. 8. (11 S.)

Extrait des Mondes.

Baker, Thomas, The laws relating to public health, sanitary, medical, protective, including the legislation to the end of the last session of Parliament connected with adulteration of food, alkali works, apothecaries, arsenic, &c. Also rules, forms, and practical instructions. London: Maxwell. 1865. 8. (720 S.) 18 sh.

Barbetta, Anselmo, Del Bromo di Schrader. Memoria. Milano, tip. Bernadoni. 1865. 8. (8 S.)

Barral, J. A., Mémoire sur les engrais en général et sur le phosphoguano en particulier. Paris, impr. Dubuisson & Co. 1865. gr. 8. (32 S.)

Extrait de la Presse scientifique des Deux Mondes du 1. septembre 1864.

Barreswil, (Louis Charles Arthur,) u. **Davanne**, Handbuch der praktischen Photographie-Chemie. Enthaltend die Elemente der Chemie durch Beispiele aus der photographischen Praxis erläutert. Die Verfahren Photographien auf Glas [feuchtes oder trockenes oder albuminirtes Collodium und Albumin], Papier und Silberplatten herzustellen. Vollständige Anleitung zur Selbstbereitung, zur Prüfung und Verwendung aller Reagentien, zur Verwerthung der Rückstände etc. Mit vielen Holzschnitten. Nach der letzten französischen Original-Ausgabe. 2. deutsche, vom Verfasser autorisirte Ausgabe. Leipzig, R. Schäfer. 1866. gr. 8. (560 S. mit eingedr. Holzschnitten.) $2^1/_2$ Thlr.

van Bastelaer, D. A., Essai sur les médicaments de la nouvelle Pharmacopée Belge qui, sous des noms anciens, répresente des médicaments nouveaux ou notablement modifiés. Bruxelles, 1865. gr. 8. (II, 60 S.)

Beale, Lionel S., De l'urine, des dépôts urinaires et des calculs, de leur composition chimique; de leurs caractères physiologiques et des indications thérapeutiques qu'ils fournissent dans le traitement des maladies. Traduit de l'Anglais sur la 2. édition et annoté par Auguste Ollivier et Georges Bergeron. Avec 136 figures. Paris, J. B. Baillière & fils. 1865. gr. 18. (XXX, 540 S.) 7 fr.

Elsner, Franz Carl Leo, Die chemisch-technischen Mittheilungen der neuesten Zeit, ihrem wesentlichen Inhalte nach alphabetisch zusammengestellt. 14. Heft. Die Jahre 1864—1865. Berlin, J. Springer. 1866. gr. 8. (XVI, 230 S.) $1^1/_3$ Thlr.

Fresenius, Carl Remigius, Analyse der Trinkquelle, der Badequelle und der Helenenquelle zu Pyrmont. Arolsen, Speyer in Comm. 1865. gr. 8. (63 S.) 6 Gr.

———— Quantitative chemical analysis. By J. H. Bullock and A. Vacher. 4. edition. London: Churchill. 1865. 8. 18 sh.

———— Traité d'analyse chimique qualitative. Des opérations chimiques, des réactifs et de leur action sur les corps les plus répandus, essais du chalumeau, analyse des eaux potables, des eaux minérales, etc. — Traduit de l'allemand sur la 11. édition par C. Forthomme. Edition revue et augmentée par l'auteur, avec figures dans le texte et un tableau colorié d'analyse spectrale. Paris, Savy. 1865. gr. 18. (XII, 484 p.) 6 fr.

Geinitz, H. B., H. **Fleck** u. E. **Hartig**, Die Steinkohlen Deutschlands und anderer Länder Europa's, ihre Natur, Lagerungsverhältnisse, Verbreitung, Geschichte, Statistik und technische Verwendung. 2 Bände. München, Oldenbourg. 1865. gr. 4. 21 Thlr.

1. Band. Geologie der Steinkohlen Deutschlands und anderer Länder Europa's, mit Hinblick auf ihre technische Verwendung. Mit Beiträgen von v. Dechen, Feistmantel, v. Rönne etc. herausgegeben von H. B. Geinitz. Mit 1 Atlas von 26 (lithogr.) Karten (in qu. Fol. u. Imp.-Fol.) (X, 420 S. mit eingedr. Holzschn.) 12 Thlr.

2. Band. Geschichte, Statistik und Technik der Steinkohlen Deutschlands und anderer Länder Europa's von H. Fleck und E. Hartig. Mit 96 (eingedr.) Holzschnitten, 13 (lithogr.) Tafeln und einer Karte der eigentlichen Steinkohlengebiete in Mittel-Europa (in Kupferst. u. color.) (VIII, 428 S.) 9 Thlr.

Grimaux, Edouard, Du hachisch ou chanvre indien. Paris, Savy. 1865. 8. (55 S.)

Kalender, Pharmaceutischer, für Süddeutschland auf das Jahr 1866. Herausgegeben von F. Vorwerk. 4. Jahrgang. Heidelberg, Weiss. gr. 16. (IV, 215 S.) In Engl. Einband: 18 Gr.

Langlebert, J., Manuel de chimie rédigé d'après les nouveaux programmes officiels de l'enseignement des lycées impériaux. 14. édition, ornée de gravures dans le texte. Paris, J. Delalain. 1865. 12. (VIII, 408 S.) 3 fr. 50 ct.

Laurent, Aquilas, Opuscule de philosophie naturelle et expérimentale. 1. partie. Etude préliminaire des conditions d'être d'une masse liquide en état d'équilibre. 2. partie. Nouvel appareil sous-marin dit appareil Archimède et Galilée. Paris, impr. Cordier. 1865. gr. 8. (27 S.)

Lefort, J., Mémoire sur les propriétés physiques et la composition chimique des eaux minérales de Chatelguyon [Puy-de-Dôme]. Paris, Germer Baillière. 1865. gr. 8. (16 S.)

Extrait des Annales de la Société d'hydrologie médicale de Paris. Tome 11.

de Miguel, Domingo, El globo y la agricultura. — Obra popular, instructiva, útil y recreativa, dedicáda á los profesores de instruccion primaria, á los propietarios rurales, y á cuantos par aficion ó necesidad tengan que dedicarse á las tareas de la labranza. Libro I. Contiene los principios de física y química de aplicazion más inmediata á los usos comunes de la vida y en particular al estudio razonado y progresivo del cultivo. Lérida: F. Armanteros y Segura. 1865. 4. (256 S.)

Munoz de Luna, D. R. T., El porvenir de la agricultura española deducido de las ultimas observaciones esperimentales que acerca de las enfermedades de la vid, gusanos deseda, patatas y trigo ha hecho en Munich el celebre químico aleman Justo Liebig. Seguido de preceptos, consejos y aforismos de agricultura práctica puestos al alcance de todos los labradores. Madrid: Sanchez. 1865. 8. (96 S.) 4 Reales.

Muspratt, (James Sheridan,) theoretische, praktische und analytische Chemie, in Anwendung auf Künste und Gewerbe. Frei bearbeitet von F. Stohmann. Mit über 1500 in den Text eingedruckten Holzschnitten. 2. verbesserte und vermehrte Auflage. I. Band, 23 Lieferungen u. II. Band, 1—12. Lieferung. Braunschweig, Schwetschke & Sohn. 1865. hoch 4. (I: XX, 1470 Sp. II. Sp. 1—768.) à 12 Gr.

Odeph, Alphonse, Traité complet de la culture de l'opium indigène, précédé de la possibilité pratique et de la nécessité de l'obtenir en France, suivi de l'histoire de cette substance et de la fabrication de l'huile d'œillette. Luxeuil, l'auteur. 1865. 12. (VI, 150 S.)

Pelouze, J., et E. **Frémy**, Traité de chimie générale, analytique, industrielle et agricole. 3. édition, entièrement refondue, avec figures dans le texte. Tome III. 1. partie. 2. fascicule. Chimie inorganique. III. 1. Paris, V. Masson et fils. 1865. 8. (XXII S., S. 545—822.) 15 fr.

La 3. édition comprendra 6 tomes publiés en 7 volumes. Chaque volume complet: 15 fr. L'ouvrage complet: 100 fr.

Pisko, F. J., Lehrbuch der Physik für Untergymnasien. Mit 313 in den Text aufgenommenen Figuren (in Holzschn.) 3. sehr verbesserte und vermehrte Auflage. Wien, C. Gerolds Sohn. 1865. gr. 8. (VIII, 240 S.) 1 Thlr.

Rau, Heribert, Populaire natuurkunde in gesprekken. Vrij bewerkt naar de 2. Hoogduitsche uitgave. 5. Chemie. 2. herziene druk. Rotterdam, H. Altmann. 1865. 8. (IV, 180 S. mit eingedr. Holzschn.) 75 ct.

Suhle, H., Psychrometertafeln, welche den Dunstdruck und die relative Feuchtigkeit für Zehntelgrade beider Thermometer des Psychrometers enthalten. Nach August's Psychrometertafel berechnet. Cöthen, Schettler. 1866. gr. 4. (VI, 51 S.) 24 Gr.

Thierry de Maugras, ..., Dictionnaire des plantes médicinales indigènes. Paris, Fontaine. 1865. 32. (XII, 159 S.)

Vée, Amédée, Recherches chimiques et physiologiques sur la fève de Calabar. Thèse. Paris, A. Delahaye. 1865. gr. 8. (34 S.)

Wheat: its history, characteristics, chemical composition, and nutritive properties. By the Old Norfolk Farmer. London: Houlston. 1865. 12. (188 S.) 1 sh.

Wöhler, F., Traité pratique d'analyse chimique. Edition française publiée avec le concours de l'auteur, par L. Grandeau. Avec 76 figures dans le texte et pl. Paris, Gauthier-Villars. 1865. 12. (XVIII, 324 S.)

Wrottesley, Lord, An address on the recent applications of the spectrum analysis toa stronomical phenomena; together with speech on the public schools bill. Wolverhampton: Parke. 1865. 8. (24 S.) (London: Simpkin, Marshall & Co.) 6 d.

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

ANZEIGER.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

In der **C. F. Winter**'schen Verlagshandlung in Leipzig und Heidelberg ist erschienen und in allen Buchhandlungen vorräthig:

Chemische Briefe

von

Justus von Liebig.

Wohlfeile Ausgabe. 8. geh. Preis 1 Thlr. 18 Ngr.

Batka, *Monographie der Cassiengruppe* **Senna.** Gr. 4° in Umschlag geh. mit 6 lithographirten Abbildungen. Preis 2 Thlr. 15 Ngr.

Verlag von *Friedrich Tempsky* in Prag.

Anzeige über Apothekeneinrichtungen.

Um den Herren Pharmaceuten der Zollvereinsstaaten, welche Apotheken neu einrichten oder schon bestehende renoviren wollen, den Bezug von hier aus (bis zum Anschluss) zu erleichtern, bin ich bereit, bei vollständigen Einrichtungen in Glas-, Porcellan- und Holzgefässen die Versteuerung selbst zu übernehmen, und zwar gegen Vergütung von 2 Ngr. = 10 Kr. ö. W. per Stück Glasgefäss; $2^1/_2$ Ngr. = $12^1/_2$ Kr. ö. W. per Stück Porcellanbüchse und $^1/_4$ Ngr. = $1^1/_2$ Kr. ö. W. per Stück Holzbüchse, nebst der frachtfreien Lieferung zu Wasser nach: Altona, Berlin, Dessau, Dresden, Hamburg, Harburg, Kiel, Lauenburg, Leipzig, Lübeck, Lüneburg, Magdeburg, Riesa, Schwerin, Stettin, Torgau, Wismar, Wittenberge.

Hiernach kann sich ein Jeder der P. P. Herren Apotheker eine sichere Berechnung machen und versichert sein, nicht nur eine durchaus gleichförmige und correcte Schrift auf allen Standgefässen zu finden, sondern man wird auch gegen andere Bezugsquellen bei Glas- wenigstens ein Drittheil, bei Porcellan- und Holzbüchsen ein Fünftheil an Anschaffungskosten ersparen.

Der Ruf, den das böhmische bleifreie Glas besitzt, und die bedeutende Erweiterung meines, von meinem Vater unter der Firma **Wenzel Batka** zuerst in's Leben gerufenen Apothekeneinrichtungsgeschäfte, gewähren mir die Beruhigung, in Bezug der Billigkeit, geschmackvollen Ausstattung, Solidität und Einfachheit, sowie der schnellen Ausführung jeder billigen Anforderung gerecht werden zu können. Vollständige Prospecte über Apothekeneinrichtungen und chemische Geräthschaften werden auf Verlangen gratis per Kreuzband versendet.

Franz Batka in Prag, Böhmen.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 10. Neue Folge. 11. Jahrg. 7. März 1866.

Inhalt. Ueber Sulphüre, von J. Pelouze. — Ueber Triäthylphosphin-Verbindungen, von L. Carius. — Ueber die Trennung von Nickel und Kobalt und die Trennung des Mangans von Nickel und Kobalt, von A. Terreil. — Ueber die Verschiedenheit des Cymols im Römisch-Kümmelöle von dem aus Kampher dargestellten, von R. Fittig. — Ueber die Hydraulicität der Magnesia, von St.-Claire Deville. — Bildung von Acetylen bei unvollkommenen Verbrennungen, von Berthelot. — Ueber Verbindungen des salzsauren Glycids mit den Chlorüren der Säureradicale und mit Säureanhydriden, von Truchot. — Verstraet's Verfahren zur Fabrication von Schwefelsäure ohne Bleikammern, von Barreswil. — Ueber die Gewinnung des Zuckers aus Melasse in der Fabrik von Schröter und Wellmann in Berlin, von Louis Walkhoff. — Verhalten des dreifach-gechlorten Benzols zu einigen Agentien, von C. Lesimple. — Ueber ein vermeintlich neues Kupfermineral aus Chili, von G. L. Ulex. — Ueber Xylylsulphhydrat, von Yssel de Scheppeb. — Litterarische Neuigkeiten.

Ueber Sulphüre,

von J. Pelouze.

Die für sich richtige Angabe, dass Ammoniumsulphhydrat und Disulphhydrat mit den Salzen von Kalk und Magnesia keine Niederschläge hervorbringe, hat man in den Lehrbüchern ohne weitere Prüfung gewöhnlich auch auf die Sulphüre von Natrium und Kalium ausgedehnt. Aus den folgenden Versuchen des Verf.s geht nun hervor, dass man zwischen den Ammoniumsulphüren und dem Kalium- und Natriumsulphür einen bestimmten Unterschied in genannter Hinsicht zu machen habe.

Zur Darstellung des Natriummonosulphürs im reinen Zustande leitet man einen Schwefelwasserstoffstrom in Seifensiederlauge, lässt die Krystalle, die sich bilden, abtropfen, und krystallisirt sie um. Nach dem Auswaschen sind sie dann vollkommen farblos und rein. Dieses Natriumsulphür bringt mit einer Auflösung von 1 Th. Chlorcalcium oder essigsaurem Kalke in 600 Th. Wasser einen deutlichen weissen Niederschlag hervor. Selbst bei Anwendung von noch mehr Wasser bemerkt man noch, besonders beim Kochen des Gemisches, die Bi'

dung eines Niederschlags, ja es wird sogar eine Lösung von schwefelsaurem Kalke deutlich durch ein alkalisches Sulphür getrübt. Ist das Kalksalz in starkem Ueberschusse vorhanden, so bildet sich der Niederschlag entweder gar nicht, oder löst sich sofort nach seinem Erscheinen wieder auf, und diesem Umstande ist es jedenfalls zuzuschreiben, dass man so allgemein die Unfällbarkeit der Kalksalze durch die Sulphüre behauptet hat.

Der Verfasser glaubte zunächst in diesem Niederschlage ein durch doppelte Zersetzung gebildetes Schwefelcalcium vor sich zu haben, jedoch mit Unrecht, da eine nähere Untersuchung des Niederschlags zeigte, dass er lediglich aus Kalkhydrat bestand. In dem Filtrate von diesem Niederschlage findet sich kaum noch etwas Kalk, vielmehr enthält die Flüssigkeit Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium NaSHS. Manganchlorür entwickelt damit unter Aufbrausen beträchtliche Mengen Schwefelwasserstoff, während sich gleichzeitig eine reichliche Menge Mangansulphür niederschlägt, — eine Reaction, die ausserordentlich charakteristisch für die alkalischen Sulphhydrate ist.

Aus den angeführten Beobachtungen geht also hervor, dass die Lösungen von Kalksalzen, der Einwirkung von löslichen Monosulphüren ausgesetzt, nach folgender Gleichung sich umsetzen:

$$CaO,A + 2NaS + 2HO = CaO,HO + NaO,A + NaS,HS.$$

Die Magnesiasalze werden sowohl in verdünnten, als in concentrirten Lösungen vollständig von einem Ueberschusse von Natrium- oder Kaliumsulphür zersetzt. In einem Ueberschusse des Magnesiasalzes verschwindet jedoch der Niederschlag wieder vollständig. Wasserfreies, reines und krystallisirtes Magnesiumchlorür in seinem 6000fachen Gewichte Wasser gelöst, trübt sich augenblicklich, wenn man eine Lösung von Natriumsulphür zumischt.

Ein Gemenge von Kalk- oder Magnesiahydrat mit Natriumsulphhydrat kann lange Zeit gekocht werden, ohne dass sich letztere Verbindung zersetzt, und es ist immerhin interessant zu beobachten, wie ein freies Oxyd, und besonders eine so starke Base, wie der Kalk, mit einem sauren Salze zusammen eine Temperatur von 100° ohne gegenseitige Umsetzung ertragen kann. Uebrigens ist die Gleichung für die Einwirkung der alkalischen Sulphüre auf die Magnesiasalze der oben für die Kalksalze aufgestellten ganz analog.

Kalium- und Natriumsulphhydrat zersetzen Kalk und Magnesialösungen in der Kälte nicht, dagegen entsteht beim Kochen ein Niederschlag, wenn sich die ersteren in Monosulphüre umgewandelt haben.

In Thonerde- und Beryllerdesalzen bringen die Sulphüre eine sofortige Entwickelung von Schwefelwasserstoff hervor, die so heftig ist, dass sie der aus Sulphüren mittels Salzsäure nichts nachgiebt, während andererseits ein Niederschlag von Thonerde- und Beryllerdehydrat niederfällt.

Wie man aus dem Vorhergehenden ersieht, kann man *Schwefelcalcium* nicht auf nassem Wege in Form eines Niederschlags erhalten, man muss es vielmehr aus Gyps und Kohle darstellen. Bezüglich die-

ses Sulphürs sind mehrfach die Angaben entweder nicht erschöpfend genug oder nicht ganz genau. So hat H. Rose vor mehr als 20 Jahren angegeben, dass das Schwefelcalcium durch Wasser zersetzt werde, ohne etwas Genaueres über diese Reaction hinzuzufügen, und Scheurer-Kestner hat gefunden (*Centralbl. 1864. S. 269*), dass dasselbe sich erst in 12500 Th. kalten Wassers löse; der Verf. hat diese Versuche wiederholt und gefunden, dass allerdings Wasser nur äusserst wenig von dem Schwefelcalcium aufnimmt. Verlängert man die Einwirkung des Wassers, oder nimmt man Wärme zu Hülfe, so bemerkt man eine entschiedene Zersetzung, so dass sich Rose's Angaben, dass Wasser nur zersetzend, nicht auflösend auf Schwefelcalcium wirke, dadurch bestätigt finden.

Unterhält man mehrere Stunden lang ein Gemenge von 20 bis 25 Grammen Schwefelcalcium mit 200 bis 300 Grammen Wasser in der Siedehitze, so bemerkt man eine deutliche Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Das Filtrat enthält Calciumsulphhydrat und man kann es ohne starke Zersetzung concentriren. In dem Momente jedoch, wo die Masse trocken werden will, tritt eine starke Schwefelwasserstoffentwickelung ein, und es bleibt Kalkhydrat zurück. Der von dem kochenden Wasser zurückgelassene Rückstand besteht aus unverändertem Schwefelcalcium und aus Kalk. Kaltes Wasser wirkt langsamer. Nach mehrtägiger Berührung überschüssigen Schwefelcalciums mit 1 Liter Wasser enthielt dasselbe 1,500 Grm. Calciumsulphhydrat. Letzteres geht durch die Einwirkung von Kalk nicht in Schwefelcalcium über.

Das *Schwefelmagnesium* ist wie das Calciumsulphür wenig untersucht. Nach Berzelius wird es dargestellt, indem man Magnesiahydrat in Wasser vertheilt und Schwefelwasserstoff hineinleitet, bis ein grosser Theil des Hydrats verschwunden ist. Man soll dann filtriren und kochen, wobei das Magnesiumsulphür als weisse gelatinöse Masse niederfallen soll. Diese Angabe ist nach dem Verf. falsch, denn wenn man das Filtrat kocht, so bleibt weder in der Flüssigkeit eine Spur von Schwefel zurück, noch ist in dem Niederschlage etwas davon zu bemerken. Letzterer besteht vielmehr aus Magnesiahydrat. (*Compt. rend. T. 62. p. 108. Janv. 1866.*)

Ueber Triäthylphosphin-Verbindungen,

von L. Carius.

Das Interesse, welches sich an diese Verbindungen knüpft, veranlasste den Verf., folgende Versuche zu deren leichterer Darstellung im kleinen Maassstabe zu unternehmen. Erhitzt man nach Hoffmann Zinkstückchen, Phosphor und Iodäthyl im zugeschmolzenen Rohre auf 160°, so entsteht die Verbindung $(C_2H_5)_3PO,ZnI$, und zwar in grösster Menge, wie der Verf. gefunden hat, wenn man die Materialien im Verhältnisse $P + Zn_3 + (IC_2H_5)_4$ unter Zusatz eines Tropfens Wasser anwendet, das Rohr vor dem Zusammenschmelzen durch Auskochen luftleer macht

und sehr allmälig erhitzt, bis aller Phosphor gelöst ist. Es entsteht hierbei vielleicht zuerst Teträthylphosphoniumiodür, das mit Wasser nach folgender Gleichung zerfällt: $(C_2H_5)_4PI + H_2O = (C_2H_5)_3PO + C_2H_5,H + HI$. Beim Oeffnen des Glasrohrs entweicht hauptsächlich Aethylwasserstoff.

Auch bei völligem Ausschlusse des Wassers entsteht bei diesem Versuche nicht zuerst Zinkäthyl. Dies geht daraus hervor, dass ein phosphorhaltiges Iodäthyl bei der Darstellung von Zinkäthyl erst bei 160° und darüber auf das Zink einwirkt, bis die auf der Oberfläche des Zinks gebildete Schicht von Phosphorzink abgelöst ist.

Der Verf. versuchte ferner Teträthylphosphoniumiodür durch Erhitzen von Phosphor und Iodäthyl im Verhältniss: $P_2 + (C_2H_5I)_4$ darzustellen. Erhitzt man beide zusammen in absolut wasserfreiem Zustande, so erhält man wahrscheinlich allein eine Verbindung von Teträthylphosphoniumiodür mit Phosphoriodür: $P_2 + (C_2H_5I)_4 = PI_3 + (C_2H_5)_4PI$. Ist aber Wasser zugegen, so ist neben dieser Verbindung noch eine ähnliche des Triäthylphosphinoxydes gebildet, indem sich das Teträthylphosphoniumiodür nach der oben gegebenen Gleichung mit Wasser umgesetzt hat. Daher rührt auch die starke Entwickelung von Aethylwasserstoff, während bei Anwendung getrockneter Materialien sich nur ein schwacher Gasdruck bemerkbar macht.

Der Inhalt des Rohres besteht in allen Fällen nach dem Erkalten aus einer braunrothen strahligen Krystallmasse, die beim Erhitzen zur braunen Flüssigkeit schmilzt. Durch Erhitzen mit Wasser und schneller noch durch Kalihydrat, entsteht Iodwasserstoff, phosphorige Säure, Teträthylphosphoniumiodür und Triäthylphosphoninoxyd daraus. In Alkohol löst sich die krystallinische Verbindung in der Kälte ohne Zersetzung, beim Erhitzen auf 150—160° wird aber nicht nur das Phosphoriodür, sondern auch das Teträthylphosphoniumiodür zersetzt nach den Gleichungen:

1. $PI_3,(C_2H_5)_4PI + \left(\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O\Big)_3 = \left.\begin{matrix}P\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 + (C_2H_5I)_3 + (C_2H_5)_4PI$

2. $(C_2H_5)_4PI + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O = C_2H_5I + C_2H_5H + (C_2H_5)_3PO.$

Man erhält also Iodäthyl in derselben Menge, wie es zur Darstellung der krystallisirten Verbindung angewandt wurde, phosphorige Säure, Aethylwassertoff und Triäthylphosphinoxyd.

Auf diese Reactionen gründet der Verf. sein Verfahren. Man erhitzt trockenen rothen Phosphor und Iodäthyl, $P_2 + (C_2H_5I)_4$ in einem nur zu $^1/_4$ gefüllten grossen Rohre auf 160°, bis beim Erkalten Alles erstarrt, lässt dann zu dem Inhalte Alkohol treten ($4C_2H_6O$, ein grosser Ueberschuss ist zu vermeiden) und erhitzt nach neuem Zuschmelzen das Rohr abermals auf 160°. Nach beendigter Reaction destillirt man das Iodäthyl ab, entfernt im Rückstande die phosphorige Säure durch Neutralisation mit kohlensaurem Blei und concentrirt das Filtrat erst auf dem Wasserbade, dann im luftverdünnten Raume. Die so concentrirte Flüssigkeit giebt bei der Destillation, nachdem zuvor das Wasser

übergegangen ist, völlig reines und schön krystallinisches Triäthylphosphinoxyd, welches die von HOFFMANN beobachteten physikalischen Eigenschaften besitzt. (*Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 137. S. 117. Jan. 1866.*)

Ueber die Trennung von Nickel und Kobalt und die Trennung des Mangans von Nickel und Kobalt,

von A. TERREIL.

Die Methode des Verf.s zur Trennung von Kobalt und Nickel beruht auf der Unlöslichkeit des Roseokobaltchlorids in sauren Flüssigkeiten und in Ammoniaksalzen und auf der Schnelligkeit, mit welcher sich gewöhnliche Kobaltsalze unter dem Einflusse von Ammoniak und oxydirenden Körpern in Roseokobaltsalze umwandeln. Man verfährt folgendermaassen: Der Lösung der beiden Metalle fügt man Ammoniak zu, bis der entstandene Niederschlag sich wieder aufgelöst hat, und bringt dann zu der heissen ammoniakalischen Flüssigkeit soviel von einer Lösung von übermangansaurem Kali, dass die erstere einige Augenblicke durch den Ueberschuss des Mangansalzes violet gefärbt bleibt. Man kocht nun einige Minuten lang, löst durch einen kleinen Ueberschuss von Salzsäure das Manganoxyd auf, das sich ausgeschieden hat, und überlässt die Flüssigkeit hierauf 24 Stunden lang der Ruhe. Alles Kobalt hat sich hierauf in Form eines schön rothvioletten, krystallinischen Pulvers abgesetzt. Man filtrirt und wäscht den Niederschlag entweder mit verdünnter Salzsäure oder mit Salmiaklösung und schliesslich mit gewöhnlichem Alkohol aus. Der Niederschlag wird dann entweder bei 110° getrocknet und gewogen, oder zunächst im Wasserstoffstrome reducirt und das Kobalt im metallischen Zustande gewogen.

Aus dem Filtrate, welches das Nickel enthält, entfernt man durch Kochen den Alkohol, sättigt dann mit etwas Ammoniak und fügt von Neuem etwas übermangansaures Kali oder ein unterchlorigsaures Salz hinzu und kocht. Alles Mangan schlägt sich nieder, man filtrirt und fällt im Filtrate das Nickel als Sulphür, das man dann in Oxyd verwandelt.

Auf diese Weise kann man noch 0,0001 Kobalt in Nickelsalzen bestimmen. Wie schon gesagt, lässt sich das übermangansaure Kali durch ein unterchlorigsaures Alkalisalz ersetzen, sobald man auch Mangan bestimmen will, jedoch bildet sich in diesem Falle der Kobaltniederschlag äusserst langsam und erfordert mehrere Tage der Ruhe. Zieht man aus diesem Grunde das übermangansaure Kali vor, so muss man natürlich eine bekannte Menge einer titrirten Lösung dieses Salzes anwenden und diese dann in Rechnung bringen. (*Compt. rend. T. 62. p. 139. Janv. 1866.*)

Ueber die Verschiedenheit des Cymols im Römisch-Kümmelöle von dem aus Campher dargestellten,

von R. Fittig.

Man nimmt gewöhnlich mit Gerhardt und Delalande die Identität des Kohlenwasserstoffes aus Römisch-Kümmelöl und des aus Campher durch Chlorzink dargestellten an, obgleich deren Siedepunkte etwas differiren. Indess verhalten sich beide Körper auch in anderer Hinsicht verschieden. α Cymol (aus Römisch-Kümmelöl) bildet mit Brom nur eine dicke pflasterähnliche Verbindung von nahezu der Zusammensetzung $C_{10}H_{10}Br_4$. Die Verbindung von Sieveking $C_{10}H_{12}Br_2$ (*Centralbl. 1858. S. 556.*) konnte der Verf. nicht erhalten. Dagegen liefert β Cymol (aus Campher und Chlorzink) sehr leicht eine schön krystallisirende Verbindung mit Brom von der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}Br_2$.

Auch die Nitroverbindungen unterscheiden sich. α Dinitrocymol krystallisirt aus Alkohol in farblosen langen, glänzenden Blättchen oder Nadeln, die bei 69,5° schmelzen, während β Dinitrocymol in kleinen, farblosen, dünnen, bei 90° schmelzenden Tafeln krystallisirt. Das α Dinitrocymol scheint ferner nur sehr schwierig in eine Trinitroverbindung überzugehen, während das β Dinitrocymol leicht eine bei 112,5° schmelzende Trinitroverbindung erzeugt.

Das β Cymol wird schliesslich auch durch chromsaures Kali und Schwefelsäure nicht wie das α Cymol in Terephtalsäure verwandelt. Die dabei entstehende Säure zeigt äusserlich zwar eine grosse Aehnlichkeit mit der Terephtalsäure, ist aber namentlich durch ihre grössere Löslichkeit sowohl im freien Zustande, als in ihren Salzen, streng unterschieden. Die Analyse des Baryt-, Kalk- und Silbersalzes führte zu der Formel $C_9H_8O_4$, die der Verf. indess als noch nicht ganz unzweifelhaft betrachtet. (*Zeitschrift f. Chemie. Neue Folge Bd. 1. Heft 10. S. 289.*)

Ueber die Hydraucilität der Magnesia,

von H. Sainte-Claire Deville.

Vor einigen Jahren erhielt der Verf. Magnesia, die durch Calcination des Magnesiumchlorürs nach dem Balard'schen Verfahren zur Nutzbarmachung der Mutterlaugen der Salinen dargestellt worden war. Diese Magnesia wasserfrei und in compacten Stücken liess der Verf. mehrere Monate lang in fliessendem Wasser unter einem Wasserhahne in seinem Laboratorium. Hierbei nahm dieselbe eine bemerkenswerthe Festigkeit an und wurde so hart, dass sie Marmor ritzte. In dünnen Schichten war die Masse durchscheinend wie Alabaster und krystallinisch. Nach sechsjährigem Aussetzen an die Luft wurde keine Veränderung in diesem Zustande wahrnehmbar und ihre Analyse gab folgendes Resultat:

Wasser	27,7
Kohlensäure	8,3
Thonerde und Eisenoxyd	1,3
Magnesia	57,1
Sand	5,6
	100,0

Die geringe Menge Kohlensäure zeigt, dass die Masse hauptsächlich aus einem krystallisirten Magnesiahydrat besteht, und dass dieses Hydrat, wie der Brucit, keine Kohlensäure anzieht, um sich in ein kohlensaures Salz zu verwandeln.

Zur Prüfung dieser Ansicht stellte sich der Verf. aus dem salpetersauren Salze chemisch reine Magnesia dar und bereitete aus derselben mit Wasser eine halb plastische Paste, die er mehrere Wochen lang in einem verschlossenen Gefässe der Einwirkung von ausgekochtem destillirten Wasser überliess. Hierbei nahm die Magnesia nach und nach eine Festigkeit an, die der der ersten Probe in Nichts nachstand und wurde krystallinisch und durchsichtig. Ihre Analyse ergab:

Wasser	31,7
Magnesia	68,3
	100,0

Es ist also ein einfaches Magnesiahydrat MgO, HO.

Die Magnesia Balard's, bei lebhafter Rothgluth calcinirt, besitzt sehr entschieden hydraulische Eigenschaften. Nimmt man dagegen die Calcination bei Weissgluth während 12 Stunden vor, so erhärtet sie nicht mehr so schnell, wenigstens wenn man sie nicht mehrere Wochen der Luft aussetzt, und auch da erhärtet sie nur langsam, so dass sie ihre hydraulischen Eigenschaften verloren zu haben scheint.

Ein pulverisirtes Gemenge von Kreide oder Marmor und Magnesia giebt eine etwas plastische Paste, die sich gut in Formen giessen lässt und die nach einigem Aufenthalte in Wasser Producte von ausgezeichneter Festigkeit giebt. Der Verf. hofft auf diese Weise Büsten von künstlichem Marmor von ausgezeichneter Qualität bilden zu können. Bis jetzt erstrecken sich seine Versuche indess nur auf Gemenge zu gleichen Theilen von Magnesia und gepulvertem Marmor.

Diese Versuche veranlassten den Verf. ferner, sein Augenmerk auf den Dolomit zu richten. Brennt man Dolomit bei einer Temperatur, von 300 bis 400°, also noch unter der dunkeln Rothgluth, so erhärtet er unter Wasser sehr schnell und giebt ein Product von wahrhaft ausserordentlicher Härte. (*Compt. rend. T. 61. p. 975. Décbr. 1865.*)

Bildung von Acetylen bei unvollkommenen Verbrennungen,

von Berthelot.

Wie der Verf. früher gezeigt hat, entsteht das Acetylen aus dem grössten Theile der organischen Verbindungen, wenn man dieselben

längere Zeit der Rothgluth unterwirft. Seine heutige Mittheilung bezieht sich auf die Entstehung desselben Kohlenwasserstoffes durch eine nicht weniger allgemeine Reaction, nämlich durch unvollkommene Verbrennung. Man nimmt dazu ein Gas wie Aethylen C_4H_4, Chloräthyl C_4H_5Cl, Propyl- C_6H_6, Methyläther $C_2H_2(C_2H_4O_2)$, Sumpfgas C_2H_4 u. s. w., oder eine sehr flüchtige Flüssigkeit wie gewöhnlichen Aether $C_4H_4(C_4H_6O_2)$, Amylen $C_{10}H_{10}$, Amylwasserstoff $C_{10}H_{12}$, auch Benzol $C_{12}H_6$, Aceton $C_6H_6O_2$, Ameisenmethyläther $C_2H_2(C_2H_2O_4)$ etc. und füllt entweder mit dem Gas ein Glasrohr von ungefähr 300 C.-C. Inhalt, oder bringt in dasselbe einige Tropfen der leicht flüchtigen Flüssigkeit. Hierauf setzt man einige C.-C. ammoniakalisches Kupferchlorür hinzu, entzündet den Dampf und vertheilt durch Neigen und Drehen der Röhre das Kupferchlorür über die ganze innere Oberfläche derselben, wonach man alsbald die Entstehung des rothen charakteristischen Niederschlags von Kupferacetylen beobachten kann. Die Menge des Acetylens, die sich wirklich bildet, muss indess viel grösser sein als die, welche man in Form der Kupferverbindung beobachtet, da der grösste Theil gleich nach seiner Bildung verbrennen wird, ohne mit dem Reactionsmittel in Berührung zu kommen.

Leuchtgas giebt ebenfalls bei diesem Processe Acetylen, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man die Spuren von Acetylen mit in Rechnung bringt, welche es im normalen Zustande enthält. Dagegen konnte weder mit einem Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff noch mit Wasserstoff, der mit reinem Kohlenstoffstaub beladen war, oder gegen einen Kohlenstoffstift ausströmte, ein gleiches Resultat erzielt werden.

Das Acetylen bildet sich jedoch nicht blos bei Verbrennung kohlenwasserstoffhaltiger Verbindungen in halb geschlossenen Gefässen, sondern es tritt auch stets auf, wenn ein organischer Körper an freier Luft mit russender Flamme brennt. Man kann es dabei leicht nachweisen, wenn man über die Flamme, in einer genügenden Entfernung, um die Verbrennung nicht zu hindern, ein Rohr anbringt, durch das man auf eine passende Weise die Verbrennungsgase in eine Flasche von ungefähr 1 Liter Inhalt einsaugen lässt. Bringt man dann in letztere einige Tropfen ammoniakalisches Kupferchlorür, so entsteht sofort der charakteristische Niederschlag, wenn auch weniger reichlich als bei den Verbrennungen in halb geschlossenen Gefässen.

Diese Beobachtungen erklären, warum man in Räumen, worin Leuchtgas gebrannt wird, öfters einen eigenthümlichen Geruch bemerkt. Indess ist die physiologische Wirkung des Acetylens keine besonders giftige, sondern gleicht der der gewöhnlichen Kohlenwasserstoffe. Da aber das Auftreten desselben ein Zeichen unvollkommener Verbrennung ist, so kann man daraus auch auf die Entstehung von Kohlenoxyd schliessen, dessen giftige Wirkung genügend bekannt ist. (*Compt. rend. T. 62. p. 94. Janv. 1866.*)

Ueber Verbindungen des salzsauren Glycids mit den Chlorüren der Säureradicale und mit Säureanhydriden,

von Truchot.

Acetodichlorhydrin — Epichlorhydrin und Acetylchlorür verbinden sich zu gleichen Aequivalenten mit einander, wenn man ihre Mischung vierzehn Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlässt, oder wenn man sie zusammen einige Stunden in verschlossenen Gefässen auf 100° erhitzt. Durch fractionirte Destillation erhält man aus dem Producte eine zwischen 202 und 203° übergehende Masse von der Formel des Acetodichlorhydrins $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$. Die Gleichung, nach der

$$Cl_2$$

dasselbe entstanden ist, ist einfach:

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\Cl\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$$

$$Cl_2$$

Auf ganz dieselbe Weise erhält man das *Butyrodichlorhydrin*, als eine ölige, nach Ananas riechende Flüssigkeit, die bei 226—227° siedet und die Formel $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_4H_7O\end{matrix}\right\}O$ besitzt.

$$Cl_2$$

Das *Valerodichlorhydrin* ist eine beinah syrupartige Masse, die dem essigsauren Amyl ähnlich riecht. Ihre Dichtigkeit bei 11° ist 1,149 und ihr Siedepunkt liegt bei 245°. Die Formel ist $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_5H_9O\end{matrix}\right\}O$.

$$Cl_2$$

Das *Benzodichlorhydrin* entsteht durch 4stündiges Erhitzen auf 180° von salzsaurem Glycid und von Benzoylchlorür. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke zersetzt sich das Product, kann aber im luftverdünnten Raume, bei einem einer Quecksilbersäule von 4—5 Centimetern entsprechenden Drucke, bei 222° überdestillirt werden. Es ist eine ölige Flüssigkeit, die bei der Abkühlung auf — 10° klebrig wird, in der Wärme jedoch beweglich ist. Der Geruch ist angenehm; die Dichtigkeit bei 8° ist 1,441.

Die beschriebenen Körper sind nicht die einzigen, die bei der Einwirkung dieser Chlorüre auf das Epichlorhydrin entstehen. Ein Aequivalent eines Chlorürs verbindet sich nämlich auch mit mehreren Aequivalenten des salzsauren Glycids, aber die Producte dieser Reaction bilden sich in so kleiner Menge, dass sie der Verf. bisjetzt nicht weiter untersucht hat.

Diacetochlorhydrin. Erhitzt man ein Gemenge von Essigsäure-Anhydrid mit Epichlorhydrin vier Stunden lang auf 180°, so erhält man diesen Körper, der bei 245° siedet und bei 4° eine Dichti

von 1,243 besitzt. Seine Entstehung lässt sich durch folgende einfache Gleichung ausdrücken:

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\Cl\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_3H_5\\2(C_2H_3O)\\Cl\end{matrix}\right\}O_2.$$

(*Compt. rend. T. 61. p. 1170. Decbr. 1865.*)

Verstraet's Verfahren zur Fabrication von Schwefelsäure ohne Bleikammern,

von Barreswil.

Um bei der Schwefelsäurefabrication die Bleikammern entbehrlich zu machen, sind bereits zahlreiche Versuche unternommen worden, von Clement und Désormes' Glaskammern an, welche heutzutage sehr billig hergestellt werden könnten, bis auf Kuhlmann's Röhren zur Darstellung der Schwefelsäure mit Platinschwamm; alle diese Versuche gaben aber nicht die gewünschten Resultate, und immer noch werden neue Bleikammern aufgestellt. Allerdings sind die bedeutenden Vortheile dieser Apparate nicht in Abrede zu stellen. Wenn einerseits durch ihre Anlage ein beträchtliches Capital unbeweglich wird, so erfordern sie dafür andererseits zur Erzielung eines bedeutenden Productionsquantums und eines regelmässigen Betriebes fast gar keine Handarbeit.

Verstraet will die Anwendung der Bleikammern nicht verwerfen; er gesteht vielmehr zu, dass sie für die Schwefelsäurefabrication im Grossen ihrem Zwecke durchaus entsprechen. Er empfiehlt seinen Apparat nur für die — übrigens sehr häufigen — Fälle, wo eine Schwefelsäurefabrik in der Nähe nicht vorhanden ist, sowie für den stets zu befürchtenden Fall, dass man Gefahr läuft, durch die übermässigen Forderungen der Schwefelsäurefabrikanten, welche durch die Selbstkosten ihres Products und durch die Schwierigkeiten des Transports desselben leicht zu Monopolisten werden, gedrückt und gehemmt zu werden.

Verstraet's Apparat besteht aus Steinzeug. Bei den Dimensionen, mit welchen derselbe in der Anlage dieses Industriellen (rue des Tournelles, 43 in Paris) im Betriebe steht, nimmt er einen Flächenraum von 40 Quadrat-Metern ein und liefert, bei einem Anlagecapitale von 7000 Francs, nach der Angabe des Erfinders täglich 1000 Kilogr. Schwefelsäure von 50° Baumé.

Der Apparat besteht aus kolbenähnlichen Gefässen oder Ballons ohne Boden, welche so über einander stehen, dass sie zwölf, in zwei parallele Reihen von je sechs aufgestellte Säulen bilden, die mit No. 1 bis 6 und 7 bis 12 bezeichnet werden mögen. Jede Säule besteht aus fünf Ballons, und diese sind sämmtlich mit Kokstückchen gefüllt.

Die Säule No. 1 nimmt die Schwefelig- und Salpetrigsäuregase auf, und diese streichen dann nach und nach durch die ganze Reihe

der durch Röhren mit einander verbundenen Säulen. Von der Säule No. 2 ziehen die alsdann indifferent gewordenen Gase durch die Esse der Fabrik ab.

Während sich die Gase in dieser Weise vorwärts bewegen, fällt die Säure als Regen aus dem oberen Theile jeder Säule auf die Koksstückchen hinab, benetzt diese und sammelt sich in unten angebrachten Reservoirs, aus denen sie mittels Pumpen in ähnliche, über den Säulen angebrachte Reservoirs zurückgehoben wird, aus denen sie von Neuem in Regenform auf die Koksstückchen hinabfliesst, und zwar nun nicht mehr in die Säulenreihe, aus welcher sie kommt, sondern in die nächste Reihe. Den beiden Säulenreihen wird, dem Gange des Betriebes entsprechend, Wasserdampf zugeführt, welcher durch die bei der Verbrennung des Schwefels entwickelte Ueberhitze erzeugt wird; die Verbrennung des Schwefels erfolgt auf gewöhnliche Weise.

Drei in einer Reihe am Kopfe des Systems aufgestellte und mit Salpetersäure zur Hälfte gefüllte Ballons nehmen das heisse Schwefligsäuregas auf, welches die Salpetersäure zersetzt und sich schon theilweise in Schwefelsäure umwandelt. (Dieser Theil des Apparates wird noch eine wichtige Vervollkommnung erhalten.)

Nun treten die Schwefelig- und Salpetrigsäuregase in die erste Säule No. 1 und streichen dann durch das ganze System hindurch.

Die Säure, welche durch die Säulen 12, 11, 10 und 9 gegangen ist, sammelt sich in einem gemeinsamen Behälter. Sie ist die schwächste und wird in die Säulen 7 und 8 gepumpt, aus denen sie nach und nach in die Säulen 6, 5 und 4 tritt, dann in die Säule No. 1 zurückgelangt, und in die Säule No. 3 gehoben wird, worauf sie endlich aus der Säule No. 2 definitiv fertig abfliesst; sie zeigt dann 50 bis 53° Baumé. Eine und dieselbe Pumpe dient nach einander zum Heben der verschiedenen Flüssigkeiten.

Der Erfinder, welcher mit seinem sinnreichen Apparate in fabrikmässigem Maassstabe gearbeitet hat, berechnet für sein Product einen Gestehungspreis, welcher dem der in Bleikammern erzeugten Säure ziemlich nahe kommt.

Barreswil bezweifelt dies, denn der Verbrauch an Salpeter muss nach seiner Meinung etwas beträchtlicher sein. Auch glaubt er, dass bei der Anwendung von Kiesen die Schwierigkeiten sich mehren werden, dass namentlich der Verlust an Salpeter zunehmen wird. Doch giebt er, davon abgesehen, zu, dass in sehr vielen Fällen die Anwendung dieses Apparates sehr vortheilhaft sein wird; derselbe dürfte insbesondere dazu geeignet sein, die Fabrication chemischer Producte in Länder zu verpflanzen, wohin sie noch nicht gedrungen ist, sowie auch dazu, in manchen Fällen die Fabrikanten, welche Schwefelsäure consumiren, von den hohen Preisen und besonders von den plötzlichen Preisschwankungen derselben — den unvermeidlichen Folgen jedes Monopols — unabhängig zu machen. (*Bull. de la Société d'Encouragement. 1865. S. 531. — Dingl. Polyt. Journ. Bd. 179. S. 63. Jan. 1866.*)

Ueber die Gewinnung des Zuckers aus Melasse in der Fabrik von Schröter und Wellmann in Berlin,

von Louis Walkhoff.

Diese Fabrik beschäftigt sich nur damit, den Zucker aus der Melasse zu gewinnen und bedient sich dazu der Eigenschaft des Zuckers, mit Kalk unlösliche Verbindungen einzugehen.

Bekanntlich wurde Péligot durch seine Beobachtungen über die Verbindungen des Zuckers mit Kalk auf die Vermuthung geführt, dass der krystallisirbare Zucker der Melasse mittels dieser Base im Grossen, unter Mithülfe von Schwefelsäure oder Kohlensäure, wieder gewonnen werden könne; es gelang ihm auch im Kleinen auf diese Art aus roher Rübenmelasse 25 p. c. krystallisirbaren Zucker abzuscheiden.

In der Berliner Fabrik, welche seit dem Jahre 1864 in Betrieb ist, setzt man der concentrirten Melasselösung Kalkhydrat zu, bis sich solches nicht mehr darin auflöst, und fällt den gebildeten Zuckerkalk mittels Alkohol von 85 Volumprocenten aus. — Der Verf. lässt nun die näheren Angaben folgen.

In zwei (zum Schliessen eingerichteten) Einmaischgefässen von 4 Fuss Durchmesser und 3 Fuss Höhe werden 300 Pfd. Melasse mit 40 Pfd. Kalk und 300 Quart Spiritus von 82 bis 85° Tralles durch ein Rührwerk $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden lang tüchtig gemischt, bis eine flockige Ausscheidung (die sogenannte Probe) stattfindet.

Der hierbei gebildete und ausgefällte Zuckerkalk wird dann in den neueren Filterpressen von dem Spiritus und der Lösung geschieden, in der Presse selbst aber noch mittels Spiritus gewaschen, resp. gereinigt, auf dieselbe Art, wie man sonst den Schlammrückstand der Scheidung in Rübenzuckerfabriken mittels Wasser absüsst. Die erhaltene alkoholische Lösung wird in einem Destillirapparate behufs Wiedergewinnung des Spiritus (von 85 Tralles) abdestillirt; das Phlegma, welches einen grossen Theil der Unreinigkeiten der Melasse enthält, lässt man unbenutzt fortlaufen. Von 300 Pfd. Melasse erhält man eine Schlammpresse voll Zuckerkalk, welcher dann mit reinem Wasser verdünnt und in zwei geschlossenen Gefässen (von 6 Fuss Höhe und $2^1/_2$ Fuss Durchmesser) durch einen Strom Kohlensäure zersetzt wird. Diese Saturation ist ziemlich schwierig; sie erfordert nicht nur viel Zeit ($^3/_4$ Stunden), sondern auch Vorsicht, um den noch in der Lösung befindlichen Spiritus nicht zu verlieren; derselbe wird auch aus dieser Lösung abdestillirt und mit 85° Tralles wieder gewonnen. Nach vollständiger Ausfällung des Kalkes in Form von kohlensaurem Kalke und nach beendigtem Entgeisten der Lösung wird jener in den mechanischen Fachfiltern (sogenannten Schlammpressen) zurückgehalten und die erhaltene Zuckerlösung ebenso behandelt, wie gewöhnlich in den Zuckerfabriken, d. h. sie wird über Knochenkohle filtrirt und im Vacuum zum Krystallisationspunkte eingedickt.

Die so gewonnene Zuckermasse hat ein sehr hübsches Aussehen nd krystallisirt fast vollständig. Sie hat nach einer Analyse von Dr.

Weiler (Chemiker des Vereines für Rübenzucker-Industrie in Prag) folgende Zusammensetzung:

Wasser	12,886
Zucker (durch Polarisation bestimmt)	66,000
Organische Substanzen	13,801
Kali- und Natronsalze *	7,129
Kalksalze etc.	0,184
	100,000

Es kommen somit auf 100 Th. Zucker 31,929 Th. fremder Substanzen, nämlich:

Kali- und Natronsalze	10,801
Kalksalze	0,217
Organische Substanzen	20,911
	31,929

In 100 Th. fester Substanz waren demnach 76 Th. Zucker, und wenn man annimmt, dass je 1 Th. fremder Beimengung 1 Th. Zucker praktisch ungewinnbar macht, so würden von 100 Th. fester Substanz 52 Th. Zucker praktisch gewonnen werden können. — Nimmt man in runder Zahl 50 p. c. Ausbeute an, ferner dass in 100 Th. käuflicher Melasse 80 feste Theile enthalten sind, von denen 15—20 Th. in der Fabrication abgeschieden werden, so kommt man zu dem Resultate, dass hierbei 30 Pfd. Zucker aus einem Centner Melasse gewonnen werden können; je nach der Zusammensetzung der käuflichen Melasse wird diese Ausbeute jedoch immer variiren.

Der von obiger Füllmasse abgezogene klare Syrup enthielt nach Dr. Weiler's Untersuchung:

Wasser	19,889
Zucker	51,800
Organische Substanzen	17,770
Kali- und Natronsalze *	10,541
	100,000

Der abgezogene Syrup enthielt also Zucker, Salze, organische Substanzen und Wasser fast genau in demselben Verhältnisse, wie die gewöhnliche Melasse.

Wenn man bedenkt, dass mittels des beschriebenen Verfahrens aus Melasse, welche in 100 Th. fester Substanz circa 63 Th. Zucker enthält, eine Zuckermasse gewonnen wurde, die auf 100 Th. fester Substanz 76 Th. Zucker enthielt, so ist das eine Veredlung des Productes, welche einer näheren Prüfung unterworfen zu werden verdient.

(*Dingler's Polyt. Journ. Bd. 179. S. 68. Jan. 1866.*)

* Als kohlensaure Alkalien bestimmt.

Kleine Mittheilungen.

Verhalten des dreifach-gechlorten Benzols zu einigen Agentien, von C. Lesimple. Die Verbindung $C_{12}H_3Cl_3$, 3HCl, die Mitscherlich durch Einwirkung von Clor auf Benzol im Sonnenlichte erhielt, erhielt der Verf., indem er Chlor auf dampfförmiges Benzol einwirken liess. Dieselbe setzt sich mit alkoholischer Kalilösung unter starker Wärmeentwickelung in Chlorkalium und dreifach gechlortes Benzol um, welches ein schweres bei 210° siedendes Oel ist.

Mit rauchender Salpetersäure erhält man daraus eine krystallinische Nitroverbindung, die sich beim Verdünnen mit Wasser oder beim Erkalten der Masse anfangs als dickes Oel abscheidet. Aus Alkohol umkrystallisirt erhält man sie in feinen farblosen Nadeln. Ihre Formel ist $C_{12}H_3(NO_4)Cl_3$ (gef. 31,52 C, 1,04 H, 6,2 N, 47,0 Cl; ber. 31,7 C, 0,88 H, 6,19 N, 47,8 Cl). Es ist also ein Trichlornitrobenzol. Dieser Körper schmilzt noch unter 100° und siedet bei 273,5°, wobei er fast unzersetzt übergeht. In Wasser ist er unlöslich, auch in kaltem Weingeiste blos schwierig löslich. Wässrige Kalilauge ist ohne Einwirkung, alkoholische dagegen und Schwefelammonium geben damit noch nicht näher untersuchte Zersetzungsproducte.

Aus Nitrobenzol und Chlor nach der Gleichung $C_{12}H_5(NO_4) + 6\,Cl = C_{12}H_2Cl_3NO_4 + 3\,HCl$ konnte der Verf. den Körper nicht erhalten. *(Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 137. Heft 1. S. 122.)*

Reducirt man Trichlornitrobenzol mit Salzsäure und Zinn, so erhält man *Trichloranilin* $C_{12}H_4Cl_3N$ in farblosen langen Nadeln von ziemlichem Glanze, dieselben sind in warmem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol ziemlich löslich. Den Schmelzpunkt fand der Verf. bei 96,5°, während der Erstarrungspunkt noch 10° tiefer lag. Bei 270° circa destillirt es fast unzersetzt über.

Chlorkalk und Chromsäure bringen mit dem Trichloranilin einen zinnoberrothen Farbstoff hervor. Mit Vitriolöl übergossen, dem man einige Tropfen concentrirte Salpetersäure zusetzt, ertheilt der Körper der Flüssigkeit eine tiefblau violette Färbung, welche beim Erwärmen oder auf Zusatz von Wasser sofort wieder ins Rothgelb übergeht. Leitet man den Dampf des Trichloranilins über glühenden Aetzkalk, so gehen unter Entbindung von Ammoniak Oeltröpfchen über, die aus Anilin bestehen. Der Rückstand enthält Chlorcalcium und kohlige Theile. *(Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 137. Heft 1. S. 125.)*

Ueber ein vermeintlich neues Kupfermineral aus Chili, von G. L. Ulex. Auf einem Hüttenwerke in der Nähe Hamburgs, wo chilenische Kupfererze verarbeitet werden, fanden sich Stufen von büschelförmig strahliger und fasriger Structur und schwärzlich grüner bis brauner Farbe, welche sich unter die bisher bekannten Kupfermineralien nicht einreihen liessen. Da die Krystallnadeln sehr fein und verwachsen und von ihrer Umgebung sehr schwer zu trennen sind, so kann man weder ihre Winkel bestimmen, noch ihr spec. Gew. feststellen; letzteres schwankt zwischen 3,1—3,4.

Die im gepulverten Minerale bestimmten Gewichtsverhältnisse variirten: SiO_2 20—24 p. c., CO_2 ½—4 p. c., Al_2O_3 20—25 p. c., Fe_2O_3 6—8 p. c., CuO 25—35 p. c.; sie liessen keine rationelle Deutung zu. Einfacher gestalten sich die Verhältnisse, wenn man das Mineral ungepulvert, also in Stücken, der Analyse unterwirft. Dann löst kalte verdünnte Salpetersäure fast nur kohlensauren Kalk und kohlensaures Kupferoxyd. Durch Digestion mit Salzsäure konnte ausser Kupferoxyd namentlich Eisenoxyd entfernt werden, und zurück blieben die in der Säure unlöslichen Krystallnadeln, welche die Eigenthümlichkeit des Minerals wesentlich bedingen. Diese Nadeln ergaben bei der Analyse eine Zusammensetzung, der zufolge sie Eisen-Magnesia-Turmalin sind, womit auch ihre physikalischen Verhältnisse übereinstimmen.

Die gefundenen Stufen müssen demnach als ein veränderliches feinkörniges Gemenge von Atakamit und Malachit, von Rotheisenstein und Kalkspath betrachtet werden, welches von Turmalinkrystallen durchwachsen ist.

Nach der Aufklärung dieser Verhältnisse fiel dem Verf. die Beschreibung eines neuen Kupferminerals in die Hände, das Domeyko nach seinem Fundorte Taltal in der Wüste Atakama, Taltalith genannt hat, und dessen Beschreibung vollkommen

mit den oben gemachten Angaben übereinstimmt. Der Verf. zweifelt daher nicht, dass man es mit ein und demselben Gegenstande zu thun hat, und dass der sogenannte Taltalith aus Turmalinkrystallen besteht, die in einer Grundmasse von Rotheisenstein, Kalkspath und verschiedenen Kupfermineralien eingebettet sind. *(Journ. f. prakt. Chem. Bd. 96. Heft 1. S. 37.)*

Ueber das Xylylsulphhydrat, von Yssel de Schepper. Dieser Körper entsteht nach der Methode Vogt's *(Centralbl. 1862. S. 81)* durch Reduction des Xylolschwefelsäurechlorids mittels Zink und Schwefelsäure. Zur Darstellung des Xylolschwefelsäurechlorids reibt man trockenes xylolschwefelsaures Natron mit dem gleichen Gewichte Fünffach-Chlorphosphor zusammen und scheidet nach beendigter Reaction das gebildete Chlorid durch Wasser aus dem Gemenge ab.

Das Xylylsulphhydrat verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen sehr leicht und siedet für sich unzersetzt und ganz constant bei 213°. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich, in Wasser unlöslich. Sein spec. Gew. bei 13° ist 1,036. Mit Quecksilberoxyd erhält man eine Verbindung, die aus Alkohol umkrystallisirt blendend weisse seideglänzende Schuppen von der Formel C_8H_9HgS bildet. Natrium löst sich in Xylylsulphhydrat unter Wasserstoffentwickelung. Essigsaures Blei in alkoholischer Lösung erzeugt in der gleichen Lösung des Sulphhydrates einen schön gelben Niederschlag von der Formel C_8H_9PbS. Die entsprechenden Silber- und Kupferverbindungen sind blassgelbe, sehr wenig beständige Niederschläge.

Fünffach-Chlorphosphor erzeugt mit Xylylsulphhydrat ein gelbes chlorfreies Oel. Aehnliche Producte erhält man durch Einwirkung von Salpetersäure, oder wenn man eine mit Ammoniak gesättigte alkoholische Lösung des Sulphhydrates längere Zeit stehen lässt.

Die Homologen des Phenylsulphhydrates zeigen in ihren Siedepunkten eine grosse Regelmässigkeit, wie folgende Zusammensetzung zeigt:

Phenylsulphhydrat	165°	Differenz
Benzylsulphhydrat	188°	23°
Xylylsulphhydrat	213°	25°

(Zeitschr. f. Chemie. Neue Folge. Bd. 1. Heft 12. S. 360.)

Litterarische Neuigkeiten.

Ayers, Thomas, A treatise on solar action, explaining the causes of light, heat, motion, and electricity. Yarmouth: Nall. 1865. 12. (48 S.) (London: Simpkin, Marshall & Co.) 1 sh. 6 d.

Boudier, Emile, Des champignons au point de vue de leurs caractères usuels, chimiques et toxicologiques. Avec 2 planches. Paris, J. B. Baillière & fils. 1865. 8. (140 S.)

Bütschly, O., Uebersichtstabelle der krystallisirten Mineralien zum Gebrauch bei krystallographischen Uebungen zusammengestellt. Carlsruhe, Bielefeld. 1866. gr. 8. (32 S.) 6 Gr.

d'Espiard de Colonge, Baron, La chute du ciel, ou les antiques météores planétaires, preuves, aperçus historiques sur les plus vieilles antiquités et traditions du monde occidental, archéologie des pierres et des monuments d'origine inconnue, astronomie, météorologie, géologie. Paris, Dentu. 1865. 8. (590 S.) 10 fr.

Gailhard, Armand, Analyse chimique des marnes argileuses et calcaires de Monléon-Magnoac, précédée de quelques considérations sur l'emploi des marnes comme amendement en agriculture. Bagnères, impr. Dossun. 1865. gr. 8. (20 S.)

Hoefer, Ferdinand, La chimie enseignée par la biographie de ses fondateurs. — R. Boyle, Lavoisier, Priestley, Scheele, Davy, etc. Paris, L. Hachette & Co. 1865. gr. 18. (IV, 309 S.) 3 fr. 50 ct.

Lardner, Dionys, Anorganische und organische Chemie für Schulen. Deutsche Uebersetzung von G. Tröbst. Neue wohlfeile (Titel-) Ausgabe. Mit 152 (ein-

gedr.) Holzschnitten. Weimar, (1861) 1866. Voigt. 8. (XXX, 357 S. mit 1 Holzschnitttafel.) $^2/_3$ Thlr.

Lijsten van geneesmiddelen en van vergiften, bedoeld in het vierde lid van artikel 9 der wet regelende de uitoefening der geneeskunst [wet van 1. Junij 1865, Staatsblad No. 60] en bij artt. 7 en 30 van de wet regelende de uitoefening der artsenijbereidkunst [wet van 1. Junij 1865, Staatsblad No. 61]. De eerste aangewezen bij koninklijk besluit van 5. November 1865 en de tweede vastgesteld bij ministeriëel besluit van 10. November 1865. Groningen, Gebr. Hoitsema. 1865. gr. 8. (29 S.) 25 ct.

Malaguti, F., Cours de chimie agricole professé en 1865. Rennes, Boissel. 1865. 8. (14 S.)

Marguéritte, Fréderic, Recherches sur l'aciération, action de l'oxide de carbone et du charbon sur le fer. Paris, Etienne Giraud. 1865. gr. 8. (24 S.)

Masure, M., Mémoire sur les avantages comparé de la marne et de la chaux. (Avec tableaux.) Orléans, impr. Puget et Co. 1865. gr. 8. (108 S.)

Michuy, G., Récréations mathématiques, physiques et chimiques, précédées de la quadrature du cercle prouvée expérimentale de huit manières différentes. Gien, Dubreuil. 1865. gr. 8. (16 S. mit eingedr. Holzschn.)

Mulot, L., et Casimir **Lefebvre**, La photographie pour tous, apprise sans maître. 3. édition, revue et corrigée. Paris, Desloges. 1865. 8. (30 S.) 1 fr.

Muñoz de Luna, D. R. T., El Cólera-morbo Asiático considerado bajo el punto de vista química. Madrid, Sanchez. 1865. gr. 8. (20 S.) 2 Reales.

Puille, D., Leçons normales de chimie élémentaire théorique et appliquée, à l'usage des divers établissements d'instruction publique, augmentées d'une série d'expériences raisonnées, de problèmes résolus et de dessins gravés sur cuivre intercalés dans le texte. 4. édition, conforme au dernier programme officiel des écoles normales primaires, etc. Paris, Fouraut. 1865. 12. (VIII, 448 S.) 3 fr. 50 ct.

Rabe, Alexander, Vollständiges Handbuch der Leistungsfähigkeit der deutschen und österreichischen Fabrik-Industrie. Zuverlässiges Adressbuch und Preislisten-Sammlung aller chemischen Fabriken und verwandten Fabrikzweige. 1. Lieferung. Berlin, Schotte & Co. 1866. 4. (VIII, 34 S.) $^1/_4$ Thlr.

Ruchte, S., Grundriss der Chemie. Ein Leitfaden für den Unterricht an Gewerbeschulen und verwandten Lehranstalten. Unter Berücksichtigung der Schulordnung für die technischen Lehranstalten bearbeitet. Rosenheim, Huber. 1866. gr. 8. (VIII, 338 S.) 24 Gr.

Schwanert, Hugo, Hülfsbuch zur Ausführung chemischer Arbeiten für Mediciner. Braunschweig, Schwetschke & Sohn. 1866. 4. (VIII, 125 S.) $^2/_3$ Thlr.

Wagner, J. R., Handboek der fabriek-scheikunde, of de leer der scheikunde theoretisch verklaard en practisch toegepast op alle fabrieken en takken van nijverheid, benevens aanwijzing der middelen om de waarde boek voor fabrikanten en industriëelen en een leesboek voor den beschaafden stand. (Uit het Hoogduitsch.) Voor Nederlanders bewerkt door C. C. J. Teerlink. II. deel. 2. stuk. Leiden, D. Noothoven van Goor. 1865. Roy. 8. (XVI S., S. 599—1330 mit 11 lithogr.-Taf.) II deelen compleet: 32 fl. 45 ct.

Wurtz, Ad., Traité élémentaire de chimie médicale comprenant quelques notions de toxicologie et les principales applications de la chimie à la physiologie, à la pathologie, à la pharmacie et à l'hygiène. II. Chimie organique. Paris, V. Masson & fils. 1865. gr. 8. (708 S.) 8 fr.

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Hierzu eine literarische Beilage von **Friedrich Vieweg & Sohn** in *Braunschweig*.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 11. Neue Folge. 11. Jahrg. 14. März 1866.

Inhalt. Ueber einige schwefelhaltige Abkömmlinge des Toluols, von C. Märker. — Ueber die Constitution des Anisalkohols, von S. Cannizzaro. — Zur Kenntniss der Acetylen- und der Glykolreihe, von A. Bauer. — Die Verarbeitung des feuerfesten Thones zu Stonebridge, von Dr. G. Lunge. — Ueber die Oxaminsäure, von L. C. de Coppet. — Ueber feine Zertheilung des Phosphors, von Hugo Schiff. — Bemerkungen zu der Notiz von Moutier und Dietzenbacher über eine neue Eigenschaft des Schwefels, von A. Keller. — Ueber die Gegenwart von Niobium in einem zinnhaltigen Mineral, von H. Caron. — Ueber Porphyrin und Chlorcyanin, von O. Hesse. — Ueber den Gerbsäuregehalt des Bieres und Weins, von Aug. Vogel jr. — Ueber die Leitungsfähigkeit von Untersalpetersäuregas für Elektricität, von Hempel.

Ueber einige schwefelhaltige Abkömmlinge des Toluols,

von C. Märker.

Man kann aus dem Toluol zwei Verbindungen von der Zusammensetzung des Benzylsulphhydrates $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}S$ erhalten, die der Verf. durch die Bezeichnungen Benzylsulphhydrat und Metabenzylsulphhydrat unterscheidet.* Das *Benzylsulphhydrat*, C_7H_8S, entsteht durch Vermischen einer weingeistigen Lösung von Kaliumsulphhydrat mit Chlor- oder Bromtoluol, wobei sich, wenn die Lösung concentrirt ist, sofort Chlor- oder Bromkalium, zuweilen auch schon öliges Benzylsulphhydrat unter starker Erwärmung ausscheidet. Man fällt dann nach 24 Stunden die Hauptmasse des Sulphhydrates mit Wasser, wäscht mit letzterem aus, und trocknet entweder im Vacuum oder rectificirt nach dem Schütteln mit Chlorcalcium. Dieselbe Verbindung entsteht auch aus Chlortoluol und aus Kaliumsulphocarbonat, und nicht wie der Verf. vermuthete, Sulphocarbonsäure-Benzyläther.

* Die Bezeichnung Benzylsulphhydrat hat Vogt eigentlich schon an die Verbindung C_6H_6S vergeben (vergl. *Centralbl. 1862. S. 80*). Da jedoch dieser Name den in Rede stehenden Verbindungen des Verf.s besser entspricht, so hat derselbe diese Bezeichnung trotzdem beibehalten.

Das Benzylsulphhydrat ist eine farblose, sehr stark das Licht brechende Flüssigkeit von 1,058 spec. Gew. bei 20°, die bei 194—195° unzersetzt siedet und in ihrem Geruche dem der meisten organischen Schwefelverbindungen ähnelt. Die Analyse ergab obige Formel (ber. 67,7 C, 6,4 H, 25,9 S; gef. 67,5 — 68,0 — 67,6 — 67,5 C, 6,7 — 6,2 — 6,6—6,5 H). Mit Quecksilberoxyd giebt das Benzylsulphhydrat unter starker Erwärmung eine aus Alkohol in langen seideglänzenden Nadeln krystallisirende Quecksilberverbindung von der Formel C_7H_7HgS. Die Quecksilberbestimmung wurde zugleich mit der Verbrennung (mit chromsaurem Blei) ausgeführt, indem ein 4 Zoll langes Ende des Verbrennungsrohres aus dem Ofen hervorragte, das nach beendigter Verbrennung abgeschnitten und zuerst mit dem darin enthaltenen Quecksilber und dann ohne dasselbe gewogen wurde.

Eine weingeistige Sublimatlösung erzeugt in einer gleichen Lösung des Benzylsulphhydrates einen nicht sehr voluminösen Niederschlag einer Verbindung von Sublimat mit dem Quecksilber-Mercaptid, der in Weingeist äusserst schwierig löslich ist. Die Analyse wurde wie oben ausgeführt, doch zeigte sich in dem abgesprengten Stücke neben dem metallischen Quecksilberanfluge noch ein Ring von Sublimat, dessen Gewicht durch vorsichtiges Auswaschen des gewogenen Rohres mit Wasser und durch abermaliges Wägen des getrockneten Rohres, also aus der Differenz, bestimmt und auf Quecksilber berechnet wurde. Die Analyse ergab die Formel $C_7H_7HgS,HgCl$ (ber. 23,4 C, 1,9 H, 55,8 Hg; gef. 22,8 C, 2,0 H, 55,7 Hg).

Eine Bleiverbindung C_7H_7PbS krystallisirt aus nicht zu concentrirten siedenden Lösungen von essigsaurem Blei und Benzylsulphhydrat in Weingeist in hellgelben voluminösen Blättchen. Mit anderen Metallsalzen erhält man verschieden gefärbte Niederschläge.

Zur Bereitung eines Benzylsulphhydrates nach der Methode Vogt's (*Centralbl. 1862. S. 81*) stellte der Verf. *Sulphotoluolchlorür* dar, indem er Toluol mit rauchender Schwefelsäure vermischte, nach 24 Stunden mit Wasser verdünnte und mit Kalkmilch neutralisirte. Das Filtrat wurde durch Soda genau vom Kalk befreit und die Lösung des so gewonnenen Natriumsalzes bis zur staubigen Trockne eingedampft. Letzteres wurde hierauf mit Phosphorchlorid destillirt, das Destillat durch Wasser vom Phosphoroxychlorid befreit und endlich umkrystallisirt. Das Sulphotoluolchlorür krystallisirt aus Aether in grossen farblosen Prismen, die in Wasser nicht, in Weingeist schwer löslich sind, bei 63—64° schmelzen und zum grössten Theile unzersetzt destilliren. Wasser zersetzt es bei gewöhnlicher Temperatur kaum, über 100° im zugeschmolzenen Rohre in einigen Stunden in Sulphotoluolsäure und in Salzsäure. Formel $C_7H_7SO_2,Cl$ (ber. 44,1 C, 3,7 H, 18,3 Cl; gef. 44,2 C, 3,7 H, 18,3 Cl).

Bringt man das so gewonnene Sulphotoluolchlorür mit überschüssigem Zink und einer noch heissen Mischung von Wasser und Schwefelsäure in einen Kolben, so tritt eine sehr heftige Reaction ein, und mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich der grösste Theil eines Körpers, der mit dem Benzylsulphhydrat gleich zusammengesetzt, aber

sonst vollkommen von demselben verschieden ist und daher von dem Verf. *Metabenzylsulphhydrat* genannt wird. Der Rückstand enthält ausser geringen Mengen dieses Körpers noch das weiter unten beschriebene Metabenzylbisulphür.

Man erhält das *Metabenzylsulphhydrat* aus Aether in grossen weissen Blättern, die sich fettig anfühlen lassen und einen eigenthümlichen, aber von dem des anderen Sulphhydrates sehr verschiedenen Geruch besitzen. In Aether leicht, in Alkohol schwer löslich, in Wasser unlöslich. Schmelzpunkt 42,5°, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, auch für sich unzersetzt destillirbar. Es besitzt eine ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit. Die Analyse ergab, wie schon mitgetheilt, die Formel C_7H_8S (ber. 67,7 C, 6,4 H; gef. 67,9—68,0 C, 6,7—6,3 H). Mit Quecksilberoxyd erhält man die in weissen Blättern von prächtigem Atlasglanze krystallisirende Verbindung C_7H_7HgS. Mit einer heissen weingeistigen Sublimatlösung entsteht $C_7H_7HgS, HgCl$ in seideglänzenden Blättchen. Bleisalze fällen aus einer weingeistigen Lösung des Metabenzylsulphhydrates das Bleimetabenzylsulphhydrat in prachtvoll orangegelben Flocken, und diese Reaction ist so scharf, dass die geringsten Spuren dadurch nachgewiesen sind. Die Zusammensetzung dieses Niederschlags ist C_7H_7PbS. Quecksilber- wie Bleiverbindung zersetzen sich am Lichte. Mit anderen Metallsalzen giebt das Metabenzylsulphhydrat ebenfalls gefärbte Niederschläge, deren Färbung sich von der der Benzylsulphhydrate entweder durch grössere Lebhaftigkeit unterscheidet oder ganz von derselben verschieden ist. Silbersalze geben z. B. mit Benzylsulphhydrat einen weissen Niederschlag, während das Metasulphhydrat mit salpetersaurem Silber einen zeisiggrünen Niederschlag erzeugt, der im zerstreuten Lichte ziemlich beständig ist.

Einen sehr charakteristischen Unterschied zwischen Benzyl- und Metabenzylsulphhydrat bietet das Verhalten des letzteren zu concentrirter Schwefelsäure. Mit dieser Säure erwärmt löst sich nämlich das Metasulphhydrat unter prachtvoll blauer, sehr intensiver Färbung und unter Entwickelung von schwefliger Säure auf. Wasser fällt aus dieser Lösung einen schwach rothgefärbten harzigen Körper, der in Schwefelsäure mit derselben blauen Farbe löslich ist. Das Benzylsulphhydrat zeigt dies Verhalten durchaus nicht.

Auch in ihrem Verhalten gegen Salpetersäure zeigt sich eine grosse Verschiedenheit. Benzylsulphhydrat allmälig unter Abkühlung zu gleichfalls abgekühlter Salpetersäure von 1,4 oder auch von 1,2 hinzugesetzt, bewirkt eine äusserst heftige Reaction mit Entwickelung rother Dämpfe. Das Oel, das nach Zusatz von Wasser auf der Flüssigkeit sich ansammelt, in dem sich schon Krystallblätter zeigten, trat an Sodalösung Benzoësäure ab. Das zurückbleibende Oel roch stark nach bitteren Mandeln und besass überhaupt alle die charakteristischen Eigenschaften des Bittermandelöles. Die von dem Bittermandelöle und der Benzoësäure getrennte salpetersaure Lösung enthielt endlich reichliche Mengen Schwefelsäure und eine gelbe in Wasser lösliche Nitrosäure, deren Barium- und Calciumsalz aus gelben

Krystallen bestand. Jedoch erhielt der Verf. nicht genug Material zu einer Analyse.

Beim Eintragen von Metabenzylsulphhydrat in kalte Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht tritt ebenfalls nach kurzer Zeit eine lebhafte Reaction ein. Als Endproducte derselben erhält man eine beim Erkalten krystallinisch erstarrende Verbindung, während Nitrosulphotoluolsäure und geringe Mengen Schwefelsäure in Lösung bleiben.

Die krystallinische Verbindung schiesst beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in grossen durchsichtigen Prismen an, die sich leicht in Aether und Benzol lösen, in Kalilauge selbst in der Wärme unlöslich sind und bei 74° schmelzen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{14}H_{14}O_2S_2$ (ber. 60,4 C, 5,0 H, 23,0 S; gef. 60,1 C, 5,1 H, 22,7 S).

Die von dieser Verbindung abfiltrirte salpetersaure Lösung wurde im Wasserbade und im Vacuum über Kalihydrat verdunstet. Es blieben zerfliessliche Krystalle der Nitrosulphotoluolsäure zurück, die mit kohlensaurem Barium in das Bariumsalz verwandelt wurden. Man erhält dieses Salz aus der heissen wässrigen Lösung beim Erkalten in farblosen, durchsichtigen weissen Tafeln, die bei 110° getrocknet, die Zusammensetzung $C_7H_6Ba(NO_2)SO_3$ besitzen (ber. 29,6 C, 2,1 H, 23,9 Ba; gef. 30,0 C, 2,3 H, 24,3 Ba). Der Wasserverlust bei 110° beträgt 5,8 p. c., woraus sich für obige Formel des Salzes noch 1 Atom H_2O berechnet. Das Bleisalz besteht aus durchsichtigen, sehr voluminösen Krystallblättchen, die ziemlich löslich in kaltem, sehr leicht löslich in heissem Wasser sind. Die Formel dieses Salzes ist $C_7H_6Pb(NO_2)SO_3 + 2H_2O$.

Aus der Mutterlauge des nitrosulphotoluolsauren Bariums wurde beim Verdunsten noch ein sehr leicht lösliches Bariumsalz erhalten, das unzweifelhaft sulphotoluolsaures Barium war, dem es im Aeusseren vollkommen glich.

Der Körper $C_{14}H_{14}S_2O_2$ unterscheidet sich von dem Benzyldisulphür nur durch einen Mehrgehalt von 2 Atomen Sauerstoff, weshalb ihn der Verf. *Oxybenzyldisulphür* nennt. Da der Verf. nun nicht daran zweifelt, dass durch eine richtige Mässigung der Reaction auch Benzyldisulphür darzustellen ist, obgleich er es bis jetzt noch nicht unter den Producten nachgewiesen hat, so hätte man in diesen Körpern eine Reihe mit zunehmendem Sauerstoffgehalte, in der das Benzylsulphhydrat das Anfangs- und die Sulphotoluolsäure das Endglied bildet:

2 Mol. Benzylsulphhydrat	$C_{14}H_{16}S_2$
Benzyldisulphür	$C_{14}H_{14}S_2$
Oxybenzyldisulphür	$C_{14}H_{14}S_2O_2$
2 Mol. toluolschweflige Säure	$C_{14}H_{16}S_2O_4$
2 Mol. Sulphotoluolsäure	$C_{14}H_{16}S_2O_6$

Die neben diesen Producten auftretende Schwefelsäure deutet noch auf eine andere Zersetzung hin, bei welcher ein schwefelfreier oder doch schwefelärmerer Körper entstehen muss. Indess ist dessen

Menge eine so geringe, dass der Verf. eine weitere Untersuchung damit nicht ausführen konnte.

Benzylsulphhydrat oxydirt sich sehr leicht an der Luft zu *Benzyldisulphür*, namentlich wenn man eine mit Ammoniak versetzte Lösung des Benzylsulphhydrates verdunsten lässt. Das Benzyldisulphür ist ein weisser, in schön glänzenden Blättchen krystallisirender Körper, der bei 66—67° schmilzt und in Aether und siedendem Weingeiste leicht, in kaltem Alkohol schwer und in Wasser unlöslich ist. Es ist nicht unzersetzt flüchtig, sondern giebt beim Erhitzen mehrere schön krystallinische Zersetzungsproducte. Durch Wasserstoffentwickelung wird das Benzyldisulphür schnell in das Sulphhydrat übergeführt.

Ein diesem vollkommen identisches Disulphür erhielt der Verf. auch durch Einwirkung von zweifach Schwefelkalium Ka_2S_2 auf Chlortoluol. Die Lösung des Zweifach-Schwefelkaliums in Weingeist wurde gewonnen durch Auflösen einer berechneten Menge Schwefel in einfach Schwefelkalium. War diese Lösung ziemlich concentrirt, so war die Reaction sehr heftig. Das Disulphür wurde durch Wasser in Form von Oeltropfen abgeschieden, die bald krystallinisch erstarrten und durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether leicht gereinigt werden konnten. Das Benzyldisulphür giebt mit Metallsalzen keine Niederschläge. Seine Formel ist $C_{14}H_{14}S_2$ (ber. 68,3 C, 5,7 H, 26,0 S; gef. 68,6—68,4 C, 5,7—5,8 H, 25,4 S).

Ganz auf dieselbe Weise entsteht auch aus dem Metabenzylsulphhydrate ein *Metabenzyldisulphür*, das von dem Benzyldisulphür durchaus verschieden ist. Derselbe Körper entsteht übrigens, wie schon weiter oben angedeutet, bei der Bildung des Metabenzylsulphhydrates aus Sulphotoluolchlorür und bleibt dabei im Rückstande, da er nur sehr schwer mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Das Metabenzylbisulphür krystallisirt in grossen Nadeln oder Blättern, die bei 41° schmelzen. Es ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in Alkohol, namentlich in heissem, aus dem es sich beim Erkalten zuerst immer in Oeltropfen abscheidet. Durch Wasserstoffentwickelung wird es in das Metasulphhydrat übergeführt. Die Formel ist $C_{14}H_{14}S_2$ (ber. 68,3 C, 5,7 H; gef. 68,5 C, 5,2 H).

Benzylsulphür $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\C_7H_7\end{matrix}\right\}S$ wird dargestellt aus Chlortoluol und Einfach-Schwefelkalium. Die weingeistige Lösung erhitzt sich dabei, und Wasser scheidet daraus Benzylsulphür zunächst in öliger Form ab. Man kann diesen Körper bei langsamem Verdunsten seiner Lösungen in zolllangen weissen Nadeln, oder beim schnellen Erkalten von gesättigten Lösungen in blendend weissen glänzenden Blättern erhalten, die bei 49° schmelzen. Seine Analyse ergab obige Formel (ber. 78,6 C, 6,5 H, 14,9 S; gef. 79,2 C, 6,7 H, 15,2 S). Das Benzylsulphür ist nicht unzersetzt flüchtig, da jedoch seine Zersetzungsproducte dieselben, wie die des Benzyldisulphürs sind, so werden sie weiter unten mit diesem gemeinschaftlich beschrieben.

Von Salpetersäure wird das Benzylsulphür mit der grössten Heftigkeit angegriffen. Man erhält zunächst ein Oel, das in Wasser ge-

gossen, krystallinisch erstarrt und zur Reinigung von etwas anhängender Benzoësäure mit Sodalösung gewaschen und umkrystallisirt werden muss. Dieser Körper besitzt die Zusammensetzung $C_{14}H_{14}SO$ (ber. 73,0 C, 6,1 H, 13,9 S; gef. 73,1 — 73,1 C, 6,1 — 6,3 H, 14,2 S), weshalb ihn der Verf. Oxybenzylsulphür nennt. Er bildet weisse atlasglänzende Blätter, die ziemlich leicht in heissem Wasser löslich sind und unter siedendem Wasser schmelzen, bevor sie sich lösen. Für gewöhnlich schmilzt das *Oxybenzylsulphür* erst bei 130°. Kocht man Oxybenzylsulphür mit Salpetersäure, oder lässt man concentrirte Säure auf Benzylsulphür einwirken, so geht die Oxydation weiter und man erhält Benzoësäure neben einer geringen Menge einer gelb gefärbten Säure, die aber aus Mangel an Material nicht weiter untersucht werden konnte.

Bei der Destillation verhält sich das Benzylsulphür dem Benzyldisulphür ganz gleich. Die Temperatur steigt schnell auf 200°, es geht unter lebhafter Schwefelwasserstoffentwickelung in eine stark riechende Flüssigkeit über; die Temperatur steigt dann auf 240 bis 250°, während ein in der Vorlage schnell krystallinisch erstarrender Körper destillirt; durch eine weitere Steigerung der Hitze gelingt es, noch andere schwerflüchtige Körper in den Retortenhals zu treiben. Endlich wird durch einen Luftstrom und Anwendung von noch grösserer Hitze ein dritter Körper, der in langen Nadeln sublimirt, verflüchtigt und im Rückstande bleibt eine nicht sehr grosse Menge poröser Kohle.

Aus der zuerst übergegangenen Flüssigkeit liessen sich, nach Entfernung des Schwefelwasserstoffes durch Kali, ein constant bei 112° und ein zwischen 190° und 195° siedender Theil isoliren. Das bei 112° siedende Product konnte durch Quecksilberoxyd von hartnäckig anhaftendem Benzylsulphhydrat befreit werden, und zeigte sich so gereinigt als Toluol C_7H_8. Die bei 190—195° siedende Flüssigkeit bestand, wie die Reactionen zeigten, aus Benzylsulphhydrat.

Die zwischen 240° und 250° übergegangenen Krystalle erwiesen sich, nachdem sie durch öfteres Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt worden waren, als einen neuen Kohlenwasserstoff, den der Verf. *Toluylen* nennt. Dieser Körper krystallisirt aus Weingeist in prachtvollen, grossen rhombischen Tafeln von grosser Durchsichtigkeit, die sich oft an einander reihen und dadurch scheinbar lange Nadeln mit gezackten Rändern bilden. Das Toluylen löst sich leicht in Aether und Benzol, schwer in kaltem, leicht in heissem Weingeiste, und ist unlöslich in Wasser. Sein Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt liegt bei 120°. Seine Formel ist C_7H_6 (ber. 93,3 C, 6,7 H; gef. 93,5 — 93,3 — 93,5 C, 6,9 — 6,8 — 6,7 H). Mit der Untersuchung der Brom- und Nitroverbindungen dieses Kohlenwasserstoffes ist der Verf. noch beschäftigt.

In dem viel schwerer flüchtigen Theile sind, wie erwähnt, noch zwei Körper enthalten. Der erstere von beiden ist $C_{14}H_{10}S$ (ber. 80,0 C, 4,8 H, 15,2 S; gef. 80,2 — 79,3 — 79,8 C, 4,8 — 4,7 — 4,9 H, 14,8 S).

Da sich vielleicht die Formel dieses Körpers als $\left.\begin{matrix}C_7H_5\\C_7H_5\end{matrix}\right\}S$ schreiben lässt, und derselbe somit dem Allyl der fetten Gruppe entsprechen würde, so nennt ihn der Verf. *Tolallylsulphür*. Die erst in noch höherer Temperatur übergehenden Nadeln sind $C_{28}H_{18}S$ zusammengesetzt (ber. 86,2 C, 5,0 H, 8,8 S; gef. 86,1—85,9 C, 5,3—5,2 H, 8,8 S). Sie sind sehr schwer selbst in siedendem Alkohol löslich, leichter in Aether und Benzol und schmelzen bei 180°. (*Ann. der Ch. und Pharm. Bd. 136. Hft. 1. S. 75. Octbr. 1865.*)

Ueber die Constitution des Anisalkohols,

von S. Cannizzaro.

Geht man von der Anschauung aus, dass die Anis-Reihe sich von der Benzoë-Reihe durch Substitution von Oxymethyl CH_3O an Stelle von 1 H ableitet:

C_7H_8O	$C_7H_7(CH_3O)O$
Benzylalkohol	Anis- od. Oxymethylbenzylalkohol
$C_7H_6O_2$	$C_7H_5(CH_3O)O_2$
Benzoësäure	Anis- od. Oxymethylbenzoësäure,

so würde aus dem 2fach gechlorten Toluol $C_7H_6Cl_2$, welches man als *Chlorbenzylchlorür* C_7H_6ClCl betrachten kann, durch Substitution von Oxymethyl CH_3O für 1 Cl: *Anisetylchlorür*, und durch Substitution von 2 CH_3O für 2 H: der gemischte *Methyl-Anisetyläther* entstehen können:

C_7H_6ClCl	Chlorbenzylchlorür
$C_7H_6(CH_3O)Cl$	Anisetylchlorür
$C_7H_6(CH_3O)CH_3O$	gemischter Methyl-Anisetyläther.

Die Darstellung des ersteren Substitutionsproductes gelang nicht, dagegen liess sich das zweite Product mit dem wahren gemischten Methyl-Anisetyläther vergleichen. Es wurde demnach einerseits dieser gemischte Aether, andererseits das zweifachoxymethylirte Toluol oder (Wicke's) Methylbenzoläther (*Centralbl. 1857. S. 790*) dargestellt.

Gemischter Methyl-Anisetyläther (*Methylanisetyloxyd*) $\left.\begin{matrix}C_9H_9O\\CH_3\end{matrix}\right\}O$.

Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Anisalkohol wurde Anisetylchlorür dargestellt und dieses mit Natriummethylat und überschüssigem Methylalkohol mehrere Tage bei 100° eingeschlossen. Durch Abdunsten des Methylalkohols, Ausziehen des Rückstandes mit Aether, Verdunsten desselben und Destilliren der zurückbleibenden öligen Flüssigkeit, erhielt man ein zwischen 225 und 226° übergehendes Product, welches sich nach gehöriger Reinigung als die oben genannte Verbindung $C_9H_{12}O_2$ (gef. 70,80 C, 8,04 H, 21,16 O; ber. 71,05 C, 7,90 H, 21,05 O) darstellte.

Zweifach-oxymethylirtes Toluol (Wicke's Methylbenzoläther) wurde

sowohl mittels Chlorobenzols als auch mittels 2fach-gechlorten Toluols dargestellt, indem man beides mit Natrium-Methylat bei 100° mehrere Stunden lang einschloss, die filtrirte Flüssigkeit von dem überschüssigen Methylalkohol befreite, den Rückstand mit Wasser versetzte und die dadurch sich abscheidende obenaufschwimmende ölartige Flüssigkeit durch Chlorcalcium entwässerte und rectificirte. Beide Producte sieden ungefähr bei 200° (WICKE 208°). Sie unterscheiden sich in ihrem Verhalten zu Säuren bestimmt von dem gemischten Methylanisethyläther. Der aus Chlorbenzol oder 2fach-gechlortem Toluol dargestellte Methylbenzoläther wird bei einstündigem Erhitzen mit concentrirter Essigsäure auf 100° zu essigsaurem Methyl und Bittermandelöl umgewandelt. Letzteres lässt sich nach dem Oeffnen der Röhre leicht abscheiden durch Neutralisiren der Essigsäure mit kohlensaurem Kali, Lösen der aufschwimmenden öligen Flüssigkeit in Aether, Verdampfen des Aethers aus der Lösung und Behandeln der rückständigen Flüssigkeit mit warmer, concentrirter Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron, wo sich bald die krystallinische Verbindung des Bittermandelöles bildet, aus welcher man das letztere rein erhalten kann.

Diese Zersetzung des Methylbenzoläthers lässt sich ausdrücken durch die Gleichung:

$$C_7H_6\begin{cases}CH_3O\\CH_3O\end{cases} + \begin{matrix}C_2H_3OHO\\C_2H_3OHO\end{matrix} = C_7H_6O + \begin{matrix}C_2H_3OCH_3O\\C_2H_3OCH_3O\end{matrix} + H_2O$$

Methylbenzoläther — Essigsäure — Bittermandelöl — Essigsaures Methyl

Die Umwandlung zu Bittermandelöl geht auch bei Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure vor sich. Aber der gemischte Methyl-Anisetyläther giebt unter denselben Umständen, weder mit Essigsäure, noch mit Chlorwasserstoffsäure, eine Spur von Bittermandelöl.

Es genügt dies zum Nachweis, welch tief gehender Unterschied in der Constitution des letzteren von dem Anisalkohol sich ableitenden Aethers und der des aus dem Chlorobenzol oder dem 2fach-gechlorten Toluol abgeleiteten Productes statt hat. Die Hoffnung, aus der Benzoëreihe in die Anisreihe übergehen zu können, welche obige Versuche veranlasst hat, hat sich nicht verwirklicht, und die letzteren bestätigen dafür die Analogie zwischen WICKE's sog. Benzoläthern und dem Acetal. Aber es lässt sich aus diesen Versuchen nicht schliessen, dass nicht durch das Einschlagen anderer Wege doch noch die Anknüpfung der Anisreihe an die Benzoëreihe gelingen möge. (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 137. S. 244. Febr. 1866.*)

Zur Kenntniss der Acetylen- und der Glykolreihe,

von A. BAUER.

Um Triamylenoxyd darzustellen, liess der Verfasser essigsaures [illegible] auf Triamylenbromür $C_{15}H_{30}Br_2$ einwirken, welches letztere

durch Einwirkung von Brom auf mit Aether verdünntes und zu —17° abgekühltes Triamylen bereitet war. Das essigsaure Silber war in einigen Tagen vollständig in Bromsilber umgewandelt. Die Masse wurde mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung im Wasserbade vom Aether befreit, der Rückstand im Oelbade abdestillirt und das Destillat mit festem und pulverigem Aetzkali verseift und abermals filtrirt. So erhält man zwei Schichten: Wasser und eine obenaufschwimmende Flüssigkeit, welche durch Chlorcalcium getrocknet und rectificirt, der grössten Menge nach zwischen 230 und 240° überging und bei der Analyse Zahlen gab, welche mit der Formel $C_{15}H_{28}$ übereinstimmten (gef. 87,2 C, 13,5 H; ber. 86,5 C, 13,4 H).

Der Verf. nennt diesen neuen Kohlenwasserstoff, welcher der Acetylenreihe C_nH_{2n-2} angehört, *Benylen*, um seine Beziehung zur *Bensäure* (Walter) zu bezeichnen, analog den Beziehungen des Rutylens zur Rutinsäure und des Acetylens zur Essigsäure. Zum Triamylen verhält sich der neue Kohlenwasserstoff wie das Rutylen zum Diamylen und das Valerylen zum Amylen:

C_5H_{10}	$C_5H_{10}O_2$	C_5H_8
Amylen	Valeriansäure	Valerylen
$C_{10}H_{20}$	$C_{10}H_{20}O_2$	$C_{10}H_{18}$
Diamylen	Rutinsäure	Rutylen
$C_{15}H_{30}$	$C_{15}H_{30}O_2$	$C_{15}H_{28}$
Triamylen	Bensäure	Benylen.

Ausserdem hebt der Verf. hervor, dass das Benylen seiner Zusammensetzung nach zur Cimicinsäure (s. *Centralbl. 1860. S. 567*) $C_{15}H_{28}O_2$ in derselben Beziehung steht, wie das Crotonylen zur Crotonsäure und das Rutylen zur Campholsäure.

Das Benylen ist eine farblose, wenig riechende Flüssigkeit, sehr dickflüssig, leichter als Wasser. Es verbindet sich mit Brom unter sehr starker Erwärmung. Wird die Reaction jedoch bei sehr niedriger Temperatur vorgenommen, so erfolgt die Vereinigung anscheinend ohne Entwickelung von Bromwasserstoff.

Die Entstehung des Benylens aus Triamylenbromür auf die oben beschriebene Weise erklärt sich dadurch, dass zunächst durch die Einwirkung von essigsaurem Silberoxyd auf das Triamylenbromür, entsprechend der Gleichung:

$$C_{15}H_{30}Br_2 + \left.\begin{matrix}Ag_2\\2(C_2H_3O)\end{matrix}\right\}O = 2AgBr + \left.\begin{matrix}C_{15}H_{30}\\2(C_2H_3O)\end{matrix}\right\}O_2$$

Bromsilber und essigsaures Triamylenoxyd entsteht, dann aber letzteres durch Aetzkali in essigsaures Kali, Wasser und Benylen zerlegt wird, wie folgende Gleichung veranschaulicht:

$$\left.\begin{matrix}C_{15}H_{30}\\2(C_2H_3O)\end{matrix}\right\}O + 2\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O = 2\left.\begin{matrix}(C_2H_3O)\\K_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2H_2O + C_{15}H_{28}$$

(Benylen).

(*Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. 137. S. 249. Febr. 1866.*)

Die Verarbeitung des feuerfesten Thones zu Stonebridge,

von Dr. G. Lunge.

Das weltberühmte Lager von feuerfestem Thon, welches sich bei Stonebridge in der englischen Grafschaft Worcestershire findet, und welches mit dem zu Garnkirk in Schottland die besten feuerfesten Fabrikate liefert, hat eine Ausdehnung von etwa 2 engl. Meilen und streicht in schiefer Richtung aus einer nicht genau bekannten Tiefe bis an die Erdoberfläche, wo es früher zu Tage ausging. An dieser Stelle aber ist es schon ganz abgebaut, und die Schachte, welche zu ihm führen, gehen jetzt schon 80—120 Yards tief hinab, indem sie die Kohlenformation 16 Yards über dem Thone durchbrechen. In der That wird aus denselben Schachten auch Kohle gefördert, aber natürlich nicht zu gleicher Zeit mit dem Thone darauf gebaut. Ueber der Steinkohle liegt dann an der Erdoberfläche der rothe Sandstein, welcher hier die herrschende Formation ist. Das Thonlager selbst hat eine durchschnittliche Mächtigkeit von 5 Fuss, welche jedoch stellenweise bis zu 3 Fuss sinkt. Die Qualität der verschiedenen Schichten ist sehr ungleich und namentlich in der Mitte besser als da, wo sie mit dem Hangenden oder Liegenden in Berührung kommen; immerhin ist sie auch da noch gut genug, um feuerfeste Ziegel herzustellen, wie sie von keinen anderen bis jetzt fabricirten übertroffen und kaum von den Garnkirkern erreicht werden.

Das Feld, unter welchem sich der Thon befindet, ist im Besitze von 12 verschiedenen Fabrikanten, welche aber sehr ungleiche Parcellen haben. Die vom Verf. besuchte Fabrik (von J. T. Rufford) ist eine der grössten eben in Folge des grossen Areals, auf welchem sich ihre Gruben befinden. Die Gewinnung des Thones geht in ganz bergmännischer Weise vor sich, genau wie die von Kohle und Eisenstein in jener Gegend. Schon in der Grube wird der Thon in 3 verschiedene Qualitäten sortirt: 1. die beste, für Glasöfen und Hohöfen-Kernschachte bestimmte; 2. die für Schmelztiegel, benutzt zum Schmelzen von Messing und Eisen (für feinere Waaren), für feuerfeste Ziegel und Formsteine aller Art. Die ersten beiden Nummern werden bei der Bearbeitung mit schon gebranntem Thone vermischt, die dritte nicht, und zu ihr kommen auch alle die Abfälle der beiden ersten Sorten. Ausserdem wird in allen 3 Qualitäten noch zwischen streng mild, d. h. harter und weicher Abart unterschieden. Die ersten beiden Qualitäten werden, sobald sie gefördert sind, noch einmal sortirt; Weiber zerschlagen die Stücke mit dem Hammer und sondern jeden mit Aederchen von Eisenstein oder anderen Verunreinigungen durchzogenen Theil aus. Die so verworfenen Stücke kommen als offal (Ausschuss) in die 3. Sorte und gehen alle mit in die Ziegel ein. Die für gut befundenen Stücke werden vor dem Mahlen klein geschlagen und einer letzten, sehr sorgfältigen Sortirung unterworfen. Der vollständig ausgelesene und gereinigte Thon der 1. Qualität wird in ringsum geschlossenen Schuppen aufbewahrt, um ihn vor dem Regen zu schützen; die anderen

Sorten werden im Freien gelagert. Der für Glashäfen, Schmelztiegel u. s. w. einzumischende gebrannte Thon wird nicht erst vorher geformt, sondern die rohen Stücke werden in einem gewöhnlichen Brennofen gar gebrannt und dann grob gemahlen. Zur Verarbeitung wird der Thon nicht eingesumpft, und noch viel weniger geschlämmt, sondern nur durch Besprengen mit Wasser angefeuchtet, und zwar die beiden ersten Sorten nur soweit, dass sie sich eben formen lassen, die dritte etwas mehr, so dass sie sich zu zähen Klumpen formen lässt. Vorher wird er aber gemahlen, und zwar sind, um jede Verunreinigung zu verhüten, 2 Mühlen vorhanden, auf deren einer nur die besseren Sorten, auf der anderen der Ausschuss gemahlen wird. Die Mühlen sind Kollergänge, sowohl Bodenplatte als auch Läufer von Stein, mit dicken gusseisernen Ringen eingefasst. Vor dem Mahlen wird der Thon (No. 1. u. 2.) mit Wasser besprengt, so dass er eben feucht wird, dann geht er einige Zeit in dem Kollergange herum. Die Streichmesser desselben schaffen ihn dann auf einen breiten, endlosen, rotirenden Riemen mit hölzernen Querstegen (um das Zurückfallen des Thones zu verhindern). Dieser transportirt ihn etwas höher hinauf in einen Schütteltrichter, aus welchem er auf ein Reuttersieb fällt; was nicht durch das Sieb geht, und am unteren Ende desselben abläuft, wird durch ein anderes Band von der Einrichtung des oben beschriebenen wieder den Mühlsteinen zugeführt. Was durch das Sieb gegangen ist, wird noch einmal von Hand gesiebt, um zufällig hineingefallene gröbere Stückchen zu entfernen, eine Operation, welche natürlich sehr schnell von Statten geht. Die Mühle für die Sorte No. 3. hat noch eine Art Knetapparat; dieser besteht aus einem flachen, kreisförmigen Troge von 10′ Durchmesser, an dessen einer Seite der gesiebte Thon continuirlich einfällt, während zugleich ein dünner Wasserstrahl auf ihn fällt. Im Mittelpunkte des Troges rotirt eine senkrechte Welle mit 4 horizontalen Armen von ungleicher Länge, an welchen krumme, sichelförmige Stahlmesser sitzen. Diese Messer stehen rechtwinklig zu den 4 Armen, aber in deren Horizontalebene. Einer der Arme reicht bis fast an die Peripherie, der 2., 3. und 4. nehmen jeder immer an Länge gegen den vorhergehenden ab. Die an ihnen sitzenden Messer wirken also in schraubenförmiger Weise und schaffen den Thon, indem sie ihn mit Wasser durcharbeiten, zugleich in die Mitte des Troges, welche durchlöchert ist. Hier sinkt die zähe Masse langsam hinab und kommt unten fertig zum Formen an. Die Sorten 1. und 2. müssen natürlich, wenn sie von der Mühle kommen, auch noch mit Wasser soweit gemischt werden, dass sie plastisch werden; die Durcharbeitung geschieht hier durch Treten mit den nackten Füssen. Maschinenarbeit wird hier sowohl, als beim Formen, absichtlich vermieden, weil die Masse dadurch zu dicht wird und dann im Feuer beim Entweichen der Wasserdämpfe dem Reissen ausgesetzt ist; beim Formen kommt noch hinzu, dass Maschinenarbeit nur bei einem ausserordentlich umfangreichen Absatze mit der hier so einfachen Handarbeit concurriren kann, ein Absatz, wie er für feuerfeste Steine doch nicht vorhanden ist.

Das Formen der Ziegel geschieht von Weibern, welche täglich

1000—1200 Stück (in Accordarbeit) fertigen; die jährliche Production von Ziegeln der gewöhnlichen Form betrug in der vom Verf. besuchten Fabrik 3 Mill.; ausserdem werden noch eine Menge anderer Artikel gemacht: Platten, Fliessen, Gewölbsteine, Formsteine jeder Art, Gasretorten, Badewannen u. s. f. Die Gegenstände, Ziegel und andere werden nach dem Formen hochkantig auf die Sohle des Formraumes gelegt, welcher durch einige darunter hergehende Feuerzüge sehr mässig erwärmt ist.

Sie brauchen so nur 1 bis 2 Tage zu bleiben, und können dann schon in grössere Haufen aufgesetzt werden, um dann noch einige Tage länger zu trocknen, ehe sie in den Brennofen kommen. Von Brennöfen hat jede Fabrik 14 Stück in kreisrunder Form und einige eckige; sie sind fast alle backofenartig, d. h. die Flamme streicht nicht direct durch die zu brennenden Gegenstände, sondern ist überall durch dünne Mauern von ihnen getrennt. Bei den kreisrunden Oefen liegen 8—10 Feueröffnungen um den Ofen herum, mit sehr steil geneigten Rosten und ohne Feuerthür, indem die Schüröffnung durch kalte Kohlen verschlossen gehalten wird. Zwei Reihen von breitem und starkem Bandeisen umspannen den Ofen; sie werden durch einen, den Eisenbahnwagenkuppelungen ähnlichen Schraubenverschluss angezogen. Die Flamme der verschiedenen Feuerungen geht erst unter die Ofensohle, dann in einem ringförmigen Raume in die Höhe, welcher Raum durch eine mit der Aussenmauer concentrische Mauer von 9″ Stärke von dem Innern des Ofens abgesondert wird und dann bei den Oefen älterer Einrichtung durch eine Oeffnung in der den Ofen oben schliessenden Kuppel ins Freie. Die Dimensionen der Oefen sind derart, dass sie, mit gewöhnlichen Ziegeln besetzt, davon 20,000 Stück fassen; sie darüber hinaus zu vergrössern, hat sich nicht als praktisch erwiesen. Nach der Beschickung und Zusetzung des Ofens wird er langsam angefeuert und das Feuer allmälig bis zum höchsten erreichbaren Hitzegrade gesteigert; nach 8 Tagen wird damit aufgehört. Wegen der langen Abkühlungszeit rechnet man darauf, alle 3 Wochen einen Brand zu machen.

Für besondere Zwecke sind noch viereckige Oefen von oblonger Form vorhanden, welche mit einem Tonnengewölbe überspannt sind und durch starke Ankersäulen zusammengehalten werden; ihre Feuerungen sind an beiden Längsseiten. In einem solchen Ofen werden z. B. die Badewannen gebrannt, von denen alle 4 Wochen ein Brand fertig wird.

In dieser Fabrik wird eine eigene Art Ziegel, Platten u. dergl. verfertigt, welche auf einer Seite glasirt sind. Die Glasur ist ein wirkliches Porcellan. Die dafür bestimmten Ziegel werden erst in dem gewöhnlichen Ofen leicht gebrannt (es sind gar keine Oefen mit mehreren Etagen vorhanden), dann wird der Ofen geöffnet, jeder Ziegel an einer Seite mit Porcellanmasse überpinselt, der Ofen wieder geschlossen und fertig gebrannt. Die Glasur brennt sich so fest in den Stein ein, dass sie ganz untrennbar von ihm wird. Auch die oben erwähnten Badewannen werden auf diese Weise glasirt. Bei ihnen sowohl, wie bei

den glasirten Ziegeln ist die Porcellanglasur der unterliegenden Thonmasse vollständig incorporirt und mechanisch gar nicht mehr davon zu trennen; ein Reissen derselben kommt nie vor.

Die Schmelztiegel, welche, wie oben erwähnt, aus der 2. Sorte Thon gemacht werden, kommen gar nicht zum Brennen, sondern werden ungebrannt, nur getrocknet (*green*) in den Handel gebracht. Die für sie bestimmte, mit etwas gebranntem Thone gemischte Masse wird, schon angemacht, in solchen Klumpen abgewogen, wie sie für Tiegel von jedem bestimmten Inhalte erforderlich sind. Diese Klumpen werden dann auf konischen Holzblöcken geformt, welche dem Innern des Tiegels entsprechend gestaltet sind und auf einem Stocke drehbar in einem Loche einer Bank stecken; der Former sitzt rittlings auf dieser Bank und arbeitet den Thonklumpen mit den Händen von dem (nach oben gerichteten) Boden der Form an den Seitenwänden entlang herunter, indem er ihn durch die Bewegung der Hände selbst in regelmässige Drehung versetzt; sein einziges Hülfsmittel bei dem Fertigmachen der Waare ist ein kleines Bretchen, mit dem er die Aussenwände des Tiegels glatt schlägt und von den Fingereindrücken befreit; dann wird noch mit einem Stäbchen die Ausgussnase eingedrückt und der Tiegel dem Trocknen an der Luft überlassen. Selbstverständlich müssen diese Tiegel beim ersten Gebrauche vorsichtig angewärmt werden.

Zu grösseren und dickeren Platten wird der Thon in einen auf der Erde liegenden Rahmen mit den Füssen eingetreten, und die Oberseite mit einem Streichlineale geglättet, dann wird der Rahmen abgehoben und die Platte bleibt auf dem Boden liegen, bis sie zur Transportfähigkeit ausgetrocknet ist. Noch grössere Blöcke von mehreren Cubikfuss Inhalt, theils würfelförmig, theils mit geneigten Seiten, wie sie für die Wände und Gewölbe der Glasöfen erforderlich sind, werden auf ähnliche Weise geformt und in einem besonderen Gebäude 13—18 Monate der Austrocknung überlassen, dann werden sie ungebrannt zum Aufbau des Glasofens verwandt. Um die ausgezeichnete Qualität der hier gefertigten Glashäfen zu erweisen, wird im Comptoire ein Stück eines Hafens aufbewahrt, welcher über drei Weihnachten, also mehr als zwei Jahre, seinen Dienst im Glasofen verrichtet hat. (*Dingler's polytechn. Journ. Bd. 179. S. 303. Febr. 1866.*)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Oxaminsäure, von L. C. DE COPPET. Durch Einwirken von gasförmigem oder weingeistigen Ammoniak auf oxalsaures Aethyl entsteht bekanntlich der Aether der Oxaminsäure. Der Verf. hat nun gefunden, dass durch Einleiten von überschüssigem Ammoniakgas in die kalt gehaltene Lösung des oxalsauren Aethyls in Alkohol oxaminsaures Ammonium erhalten wird, nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2 + (NH_3)_2 + H_2O = O\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\H\\H\\NH_4\end{matrix}\right. + 2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$$

Dieses Salz scheidet sich nicht sofort ab, sondern krystallisirt erst bei längerem Stehen der Flüssigkeit in schönen glänzenden nadelförmigen Säulchen.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 137. Heft 1. S. 105.)

Ueber feine Zertheilung des Phosphors, von HUGO SCHIFF. Man könnte sowohl aus BLONDLOT's als aus BOETTGER's Versuchen über die Zertheilung des Phosphors durch Lösungen von Zucker, Salzen, Urin oder Harnstofflösung den Schluss ziehen, dass lediglich eine grössere Dichtigkeit die Flüssigkeiten zum Pulverisiren des Phosphors geeigneter machen. Obwohl dies nun theoretisch ganz verständlich wäre, so kann es doch nicht die einzige Ursache sein, da man andererseits weiss, dass Flüssigkeiten, die leichter als Wasser sind, wie Alkohol, Holzgeist, verdünntes Aceton, wässriges Ammoniak, viel besser als Wasser wirken. Auch andere Flüssigkeiten, deren Dichte wenig von der des Wassers abweicht, wie verdünntes Gummi, Dextrin, Leimlösungen, sowie auch verdünnter Stärkekleister wirken ungleich besser. Hier ist noch ein andrer Factor zu beachten der vielleicht wichtiger als die Dichte ist, nämlich die Viscosität (Klebrigkeit). Die betreffenden Substanzen können indess für die Praxis nicht empfohlen werden, da fein zertheilter Phosphor leicht etwas von der organischen Substanz chemisch oder mechanisch mit niederreisst.

Schon früher hat nun der Verfasser darauf aufmerksam gemacht, dass beim Schütteln des warmen Harns mit Luft und Phosphor der Harnstoff theilweise unter Gasentwicklung zersetzt werde, wahrscheinlich durch die Bildung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd, oder indem das unter denselben Einflüssen gebildete Ammoniumnitrit durch die Säuren des Phosphors salpetrige Säure abgiebt, die ihrerseits in bekannter Weise auf den Harnstoff einwirkt. Wahrscheinlich umkleiden sich nun die Phosphortheilchen mit einer Gasschicht, die den Contact erschwert oder verhindert und dadurch das Pulverisiren begünstigt. Um dieser Ansicht weitere Stützen zu geben, hat der Verfasser die Wirkung verdünnter Lösungen verschiedener Carbonate versucht, welche durch die Säuren des Phosphors langsam zersetzt werden. Namentlich Ammoniumcarbonat gab ein gutes Resultat. Auch kohlensäurehaltiges Wasser wirkt gut, sobald die Lösung nicht zu gesättigt und die Gasentwicklung nicht zu heftig ist.

Aus diesen Versuchen glaubt der Verfasser folgende Schlüsse ziehen zu dürfen: 1. In vielen Fällen, aber nicht immer, hängt die Wirksamkeit der Flüssigkeiten zum Pulverisiren des Phosphors von ihrer Dichte ab. 2. Die Natur der Flüssigkeiten, auch wenn die Dichte geringer als die des Wassers ist, kann von Einfluss sein (Alkohole, Aceton, Ammoniak). 3. Die Viscosität ist von erheblichem Einfluss und 4. Flüssigkeiten, in welchen eine schwache Gasentwicklung stattfindet, zeigen sich besonders geeignet zum Pulverisiren des Phosphors. *(Ann. der Ch. und Pharm. IV. Supplementband. 1. Hft. S. 37. 1865).*

Bemerkungen zu der Notiz von Moutier und Dietzenbacher über eine neue Eigenschaft des Schwefels, von A. KELLER. Die von genannten Chemikern gemachten Mittheilungen (vergl. *Centralbl. 1865. S. 814)* kann der Verf. nach keiner Richtung bestätigen. Er glaubt, dass MOUTIER und DIETZENBACHER den ganz gewöhnlichen Schwefel vor sich gehabt haben, und dass sie eine Eigenschaft für neu angesehen haben, die man schon längst kennt. *(Bull. de la Soc. Ch. p. 346. Novbr. 1865.)*

Ueber die Gegenwart von Niobium in einem zinnhaltigen Mineral, von H. CARON. Bei Montrebras im Departement Creuse kommt ein Mineral vor, das man jetzt behufs Zinngewinnung bergmännisch zu bearbeiten anfängt, und das ausserdem noch Eisen, Mangan, Tantal und Niobium enthält. Zur Gewinnung des letzteren verfährt der Verfasser folgendermaassen: das von der Gangart befreite fein pulverisirte Mineral wird mit 25 p. c. seines Gewichts Kohle und 15 p. c. kohlensauren Natron zusammengeschmolzen. Das reducirte Zinn findet sich als Regulus in der Masse, während das Niob in der Schlacke bleibt. Aus letzterer zieht man mit Salzsäure das Natron und eine beträchtliche Menge des nicht reducirten Zinns aus, und erhält so einen weissen Salzrückstand bestehend aus Kieselsäure und den Oxyden von Zinn, Niob, Eisen etc. der sich leicht in einem Gemenge von Fluorwasserstoff- und Schwefelsäure auflöst. Man verdünnt mit Wasser, filtrirt und verdampft bis zur Vertreibung des Fluorsiliciums, dann wird viel Wasser zugefügt, wodurch beim Kochen alle Niobsäure gefällt wird. Dieselbe ist natürlich noch nicht rein, eine längere Digestion mit Ammoniumsulphhydrat entfernt jedoch das noch anhaftende Zinn

und Wolfram, und schliesslich trennt man das Eisen und Mangan mittels verdünnter Salzsäure.

Schneller noch kommt man dadurch zum Ziele, dass man das gepulverte Mineral mit 25 p. c. Kohle längere Zeit glüht, und aus dem Product mit kochender Salzsäure das Zinn, Eisen etc. auszieht. Hierbei bleibt das Niob als schwarzes Oxyd zurück. Man bringt nun dasselbe nach dem Auswaschen und Trocknen in ein Glasrohr, durch welches ein trockner Chlorstrom hindurchgeht und erhitzt zum Glühen, wobei man flüchtige Chloride erhält, die mit etwas durch Salzsäure angesäuertem Wasser behandelt einen beinahe reinen Niederschlag von Niobsäure geben. Indess thut man doch auch wohl, denselben wie oben noch mit Schwefelammonium zu behandeln.

Ausser dem Niob finden sich noch Spuren von Wolfram und Tantal in dem Mineral. Der Gehalt desselben an Niob- und Tantalsäure ist variabel, gewöhnlich beträgt derselbe 2 — 3 p. c., in einigen Fällen sogar 5 p. c. *(Compt. rendus T. 61. p. 1064. Décembre 1865.)*

Ueber Porphyrin und Chlorcyanin, von O. Hesse. Aus einer australischen Rinde von unbekannter Abstammung gelang es dem Verf., mittelst Wasser zwei neue Alkaloide auszuziehen, die er mit den Namen Porphyrin und Chlorcyanin bezeichnet. Die Trennung beider wird dadurch bewirkt, dass man das eingeengte Extract mit verdünnter Schwefelsäure und mit Quecksilberchlorid versetzt, wodurch das Chlorcyaninsalz sich abscheidet, während das Porphyrin gar nicht gefällt wird.

Das Porphyrin krystallisirt aus Alkohol in dünnen weissen Prismen, deren Lösung stark bitter schmeckt und alkalisch reagirt. Mit Schwefelsäure und Salzsäure bildet es neutrale bitter schmeckende Verbindungen. Versetzt man deren wässrige Lösungen mit etwas Säure (Salpetersäure ausgenommen), so reflectiren sie das Licht mit intensiv blauer Farbe. Mit reiner Salpetersäure liefert das Porphyrin eine sehr charakteristische purpurrothe Färbung. Die geringe Menge des ihm zu Gebote stehenden Materials erlaubte dem Verf. nicht, die Formel der Substanz festzustellen.

Das Chlorcyanin bildet ein vollkommen amorphes kaffeebraunes Pulver, und löst sich in diesem Zustande nur schwierig in Säuren und Wasser, während es, wenn es die compacte Beschaffenheit noch nicht angenommen hat, in genannten Substanzen sehr leicht löslich ist. Das beste Lösungsmittel ist Chloroform, welches dadurch im durchfallenden Lichte braunroth, ähnlich dem Brom, im reflectirten Lichte aber intensiv grün erscheint. Das Alkaloid ist äusserst bitter, scheint giftig zu wirken und reagirt alkalisch. Die Formel ist $C_{42}H_{22}N_2O_{10} = C_{42}H_{20}N_2O_8 + 2HO$. Die Salze sind vollkommen amorphe Massen. Das salzsaure Chlorcyanin-Quecksilberchlorid hat die Zusammensetzung $C_{42}H_{20}N_2O_8$, HCl + HgCl (gef. 18,77—18,66 Hg, 13,16 Cl, 5,23 N; ber. 18,65 Hg, 13,24 Cl, 5,22 N). *(Ann. der Chem. und Pharm. IV. Supplementband Hft. 1. S. 40. 1865).*

Ueber den Gerbsäuregehalt des Bieres und Weins, von August Vogel jun. Der Gerbsäuregehalt des bairischen Bieres ist ein äusserst schwacher, so dass er durch Eisenoxydsalze kaum angedeutet wird. Von einer quantitativen Bestimmung kann daher unter solchen Umständen keine Rede sein. Auch der weisse Wein zeigt bei der Untersuchung auf Gerbsäure nach Wildenstein's Methode *(Ctrbl. 1864. S. 300)* kaum eine Färbung des Reagenspapieres. Zur Hälfte abgeraucht dagegen ergiebt sich eine Färbung nach der man auf 10000 Thle. Wein circa 0,76 Thle. Gerbsäure berechnen kann. Der rothe Wein enthält natürlich etwas mehr Gerbsäure: auf 10000 Thle. Wein, bei einem Extractgehalte von 2,4 p. c. ungefähr 5,5 Thle. Gerbsäure. *(Neues Repert. f. Pharm. Bd. 14. No. 7. S. 297.)*

Ueber die Leitungsfähigkeit von Untersalpetereäuregas für Elektricität, von Hempel. Umgiebt man den Conductor einer in Thätigkeit befindlichen Elektrisirmaschine mit Untersalpetersäuredämpfen dadurch, dass man am passenden Orte ein Gefäss mit Salpetersäure und Kupferdrehspänen darunter setzt, so hören die Funken auf überzuschlagen und die Maschine verliert alle ihre Spannung. Das dauert jedoch nur so lange, bis durch Erneuerung der Luft die rothen Dämpfe von der Maschine verdrängt worden sind. *(Compt. rend. T. 62. p. 58. Janv. 1866.)*

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

ANZEIGER.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Verlag von **Friedrich Vieweg und Sohn** in Braunschweig.
(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Ausführliches Handbuch der Eisenhüttenkunde,

Gewinnung des Roheisens und Darstellung des Schmiedeeisens und Stahls, in praktischer und theoretischer Beziehung, unter besonderer Berücksichtigung der englischen Verhältnisse

von

John Percy. M. D., F. R. S.,

Professor der Metallurgie an der Government School of mines zu London.

Bearbeitet

von

Dr. Hermann Wedding,

Königl. Preuss. Bergassessor und Docenten der Hüttenkunde und Probirkunst an der Berg-Akademie zu Berlin.

In zwei Abtheilungen, mit gegen 250 in den Text eingedruckten Holzstichen und drei Tafeln in Farbendruck.

Erste Abtheilung, erste Lieferung und zweite Lieferung. gr. 8. geh. à 16 Sgr.
Dritte Lieferung 1 Thlr. 5 Sgr.

Percy's Eisenhüttenkunde bildet den zweiten Band von

Percy's Metallurgie.

Uebertragen von Dr. F Knapp und Dr. H. Wedding.

Inhalt des ersten Bandes: Die Lehre von den metallurgischen Processen im Allgemeinen und den Schlacken, die Lehre von den Brennstoffen und den feuerfesten Materialien als Einleitung, und die Metallurgie des Kupfers, des Zinks und der Legirungen aus beiden.

Mit 180 in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. geh. Preis 3 Thlr.

Einleitung in die moderne Chemie,

Nach einer

Reihe von Vorträgen gehalten in dem Royal College of Chemistry zu London

von

Aug. Wilh. Hofmann,

Professor der Chemie an der Universität Berlin.

Mit 59 in den Text eingedruckten Holzstichen.

8. geh. Preis 1 Thlr. 10 Sgr.

Ein technischer Chemiker, lange Zeit Dirigent einer der bedeutendsten chemischen Fabriken Deutschlands, wünscht sich bei einer im Betriebe befindlichen Fabrik mit Capital als thätiger Associé zu betheiligen. Franco-Offerten sub **L. 341.** an **A. Retemeyer's Zeitungs-Bureau** in Berlin.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 12. Neue Folge. 11. Jahrg. 21. März 1866.

Inhalt. Einleitung in die moderne Chemie, von Aug. Wilh. Hofmann. — Ueber einige Diamine, von Dr. Hollemann. — Verbesserte Apparate zur Umwandlung des Roheisens in Stabeisen und Stahl, von Morgan Morgans. — Ueber das Cumol des Steinkohlentheers, von A. Kögler. — Ueber die Einwirkung von Chromsäure auf Anilin, von Georges Delvaux. — Zur maassanalytischen Bestimmung der Kieselerde, von Fr. Stolba. — Ueber den Wassergehalt des Kalialauns, von K. Kraut. — Carmenit, ein neues Mineral, von H. Hahn. — Vorläufige Notiz über Rhoeadin, von O. Hesse. — Litterarische Neuigkeiten.

Einleitung in die moderne Chemie,

von Aug. Wilh. Hofmann.

Obiges ist der Titel eines soeben erschienenen Werkes, welches die in den letzten Jahrzehnten zu mehr oder weniger allgemeiner Anerkennung gelangten neueren theoretischen Grundlagen der Chemie auch für den Zweck des Unterrichts zu verwerthen sucht, was bisher von den Elementarlehrbüchern entweder gar nicht, oder nur in sehr beschränkter Weise geschehen ist. Bei der totalen Verschiedenheit der älteren und neueren Anschauungen über die Natur der chemischen Verbindungen und Zersetzungen ist die Nothwendigkeit einer Reform in dieser Beziehung nicht zu verkennen und insofern ist das obige Werk gewiss als eine höchst zeitgemässe und sehr schätzenswerthe Bereicherung der chemischen Literatur zu begrüssen. Da der Verf., dessen erfolgreiches Wirken auf dem Gebiete der chemischen Forschung längst anerkannt ist, es überdies vermocht hat, in dem vorliegenden Lehrbuche, das aus einer Reihe von Vorträgen entstanden ist, die Fundamente der neueren Chemie nicht nur auf Grund überzeugender und nicht minder anschaulicher Versuche, sondern auch in höchst eleganter logischer Entwickelung festzulegen, so halten wir es für geboten, auch den Lesern dieses Blattes einen kurzen und umfassenden Ueberblick

über den experimentellen Inhalt und dessen instructive Verwerthung zu geben.

Als Ausgangspunkt dient die Ermittelung der zusammengesetzten Natur des Wassers, indem dasselbe durch frei verbrennendes Kalium und Natrium, sowie durch Zersetzung innerhalb eines mit Wasser gefüllten und durch Wasser abgesperrten Cylinders dargethan wird. Die Natur und die Eigenschaft des Wasserstoffgases (seine Brennbarkeit, seine relative Leichtigkeit) werden durch Versuche erläutert. — In gleicher Weise wird trockenes Chlorwasserstoffgas durch Ueberleiten über in einer Kugelröhre geschmolzenes Kalium zersetzt und ebenfalls Wasserstoff gewonnen, nachdem vorher die wasserdampfanziehende Eigenschaft des salzsauren Gases sowie seine grosse Absorbirbarkeit durch Wasser dargethan ist. Dieselbe Zersetzung wird auch bei gewöhnlicher Temperatur durch Einwirkung von trockenem Salzsäuregase auf flüssiges, in einer Waschflasche enthaltenes Natriumamalgam erzielt; das dabei frei werdende Wasserstoffgas wird in einem Cylinder aufgefangen und als identisch mit dem durch Zersetzung von Wasser erhaltenen erkannt. — Endlich wird trockenes Ammoniakgas, dessen Absorbirbarkeit durch Wasser vorher ebenfalls dargethan ist, durch Einwirkung von geschmolzenem Kalium zerlegt und Wasserstoffgas daraus abgeschieden. — Diese 3 Versuche ergeben die Existenz eines gemeinsamen Bestandtheiles in den 3 Versuchsobjecten: Wasser, Salzsäure und Ammoniak.

Um die Eigenschaften des Wasserstoffs noch besser zu studiren, gleichzeitig aber auch um zu zeigen, dass es noch andere Mittel giebt, um denselben abzuscheiden, bringt der Verf. Salzsäure und Zink in Wechselwirkung und lässt dann in einer zweiten Versuchsreihe den elektrischen Strom auf Salzsäure, Wasser und Ammoniak einwirken. Diese Versuche führen zur Entdeckung des Sauerstoffs, des Chlors und des Stickstoffs; die Gase werden zuerst gemischt aufgefangen, die complexe Natur der 3 erhaltenen Gasgemenge durch den Augenschein, resp. durch Entzündungsversuche erkannt: der Beobachter sieht in dem Verhalten dieser Producte der Elektrolyse, dass dem Wasserstoffe noch ein anderes in jedem der 3 Versuche verschiedenes Gas beigemengt sein muss. Eine Trennung der beiden Gase wird hierauf durch Elektrolyse der 3 Flüssigkeiten in V förmig gebogenen Röhren erreicht und so die Eigenschaften von Chlor resp. Sauerstoff und Stickstoff für sich studirt, wobei sich wiederum das stete Auftreten von Wasserstoffgas neben den genannten 3 Gasen bemerkbar macht.

Parallel mit diesen analytischen Versuchen gehen synthetische, welche zeigen, dass man durch directe Vereinigung von Chlor und Wasserstoff, resp. Sauerstoff und Wasserstoff, wieder Salzsäure, resp. Wasser, gewinnt. Hieraus folgt, dass in beiden Verbindungen ausser den genannten beiden Substanzen keine dritte enthalten sein kann, während eine analoge experimentelle Begründung für die Zusammensetzung des Ammoniaks der Natur der Sache nach nicht gegeben werden kann.

Andere Versuche (Erhitzen von Braunstein und Salzsäure, resp. Zersetzung von Wasserdampf durch Chlor in einer glühenden Röhre) lehren andere Chlor- resp. Sauerstoffquellen kennen, und durch das Studium der beiden Körper zeigt sich das erstere als das kräftigste aller Agentien, das letztere als das kaum minder energische Princip der Verbrennung, während der Stickstoff sich durch seinen Indifferentismus auffallend kennzeichnet.

Die zur Veranschaulichung aller dieser Versuche erforderlichen Apparate sind von den zu diesen Zwecken bisher gebräuchlichen nicht wesentlich verschieden. Dagegen führt der Verf., um die volumetrischen Zusammensetzungen von Salzsäure, Wasser und Ammoniak zu zeigen, verschiedene neue sinnreiche Modificationen von Apparaten ein, welche die elegante Ausführung fundamental wichtiger Vorlesungsversuche gestatten.

Um zuvörderst die Volumenverhältnisse, in denen sich Chlor und Wasserstoff mit einander vereinigen, darzuthun, benutzt man eine lange, an dem einen Ende geschlossene, am anderen Ende offene URöhre, welche mit Quecksilber gefüllt wird, worauf man dann in den geschlossenen Schenkel trocknes reines Salzsäuregas eintreten lässt. Durch einen in der Nähe des unteren Buges an dem offenen Schenkel angebrachten Ausflusshahn wird der Stand des Quecksilbers in den beiden Schenkeln äquilibrirt, durch einen übergeschobenen Kautschukring das Gasvolumen markirt, dann der offene Schenkel mit flüssigem Natriumamalgam gefüllt, mit einem Glasstöpsel verschlossen und nun das Rohr so geneigt, dass das Gas mit dem Natriumamalgam in Berührung kommt und dadurch zersetzt wird. Nach dem Oeffnen der Röhre zeigt sich das Gasvolumen vermindert, und eine genaue Aequilibrirung des Quecksilberstandes ergiebt, dass gerade die Hälfte des Volumens verschwunden ist. Der übrigbleibende Wasserstoff wird an seiner Brennbarkeit erkannt. Ein Vol. Salzsäuregas enthält somit $^1/_2$ Vol. Wasserstoffgas. Dass das andere halbe Vol., welches absorbirt worden, Chlorgas ist, wird durch folgenden Versuch erläutert. Salzsäure wird durch Elektrolyse zersetzt, und sobald die Flüssigkeit von dem auftretenden Chlor hinreichend gesättigt ist, so dass sich von nun ab auch an der positiven Elektrode eine volle Gasentwickelung zeigt, wird mit dem erhaltenen Gemenge aus Chlor und Wasserstoff eine lange, an beiden Enden ausgezogene Glasröhre gefüllt und zugeschmolzen. Durch geschicktes Einbringen von Natronlauge in die Röhre (nach dem Abbrechen der einen Spitze) wird das freie Chlor absorbirt, und nach dem Eintauchen der Röhre unter Wasser zeigt sich eine Verminderung des Vol. um die Hälfte. Die Farbe des Chlors ist verschwunden und das rückständige Gas wird wiederum als Wasserstoff erkannt. Nachdem also beide Versuche auf verschiedenen Wegen dasselbe Resultat ergeben haben, ist festgestellt, dass 1 Vol. Salzsäure in der That mit $^1/_2$ Vol. Chlor und $^1/_2$ Vol. Wasserstoff, welche sich beide ohne Verdichtung chemisch verbunden haben, besteht.

Der Mangel jeder Verdichtung bei der Bildung der Salzsäure aus ihren elementaren Bestandtheilen wird endlich noch durch einen syn-

thetischen Versuch anschaulich gemacht, indem man beide Gase im richtigen Verhältnisse in eine durch Quecksilber abgesperrte Röhre bringt und dann durch Bestrahlung mittels einer glänzenden intensiv blauen Flamme (Verbrennen von Schwefelkohlenstoff in Stickoxyd), vereinigt. Das Verschwinden der grünen Chlorfarbe, der Mangel jeder Entzündungsfähigkeit des Products, sowie sein Verhalten an der Luft zeigen die Umwandlung des Gasgemenges in Salzsäure, und die Gleichheit des Gasvolumens vor und nach dem Versuche liefert die gewünschte Bestätigung.

Durch die Elektrolyse des Wassers ergiebt sich das volumetrische Verhalten seiner beiden Bestandtheile. Ein hierzu ganz besonders geeigneter Apparat ist folgendermaassen construirt. An der Stelle, wo sich die beiden Schenkel eines U-Rohres vereinigen, ist unten ein 3. Schenkel von gleicher Weite angeschmolzen, welcher sich alsbald nach oben parallel mit den beiden anderen Schenkeln biegt und etwa noch einmal so lang ist, als jeder der beiden letzteren. Diese sind oben geschlossen und mit engen Ansatzröhren versehen, welche durch Quetschhähne oder Glashähne verschlossen werden können. Das Ganze wird mit angesäuertem Wasser angefüllt, so dass die U-Schenkel bis zu den Hähnen hinauf gefüllt sind, während der lange Schenkel nur theilweise mit Flüssigkeit gefüllt ist. In die U-Schenkel sind von aussenher unten Platindrähte mit Elektroden eingeschmolzen. Die elektrolytisch entwickelten Gase sammeln sich in den einzelnen Schenkeln in dem bekannten Verhältnisse an, während eine entsprechende Menge Flüssigkeit in den längeren Schenkel zurückgedrängt wird. Zur Erforschung der Natur der Zersetzungsproducte öffnet man die Hähne und lässt entsprechende Gasmengen ausströmen.

Dass beide Elementargase, welche im Verhältnisse von 1 : 2 auftreten, sich zu 2 verdichten, wird dadurch bewiesen, dass man elektrolytisch entwickeltes Knallgas, nachdem es bis über den Siedepunkt des Wassers erhitzt ist, durch den elektrischen Funken vereinigt. Hierzu benutzt der Verf. eine U-Röhre, ähnlich der zur Zersetzung des Salzsäuregases mittels Natriumamalgams gebrauchten. Der geschlossene Schenkel ist wie ein Eudiometer am oberen Ende von 2 Platindrähten durchbohrt und seiner ganzen Länge nach von einem weiteren Glascylinder umgeben, welcher an seinen beiden Enden dicht geschlossen ist. Die stromführenden Leitungsdrähte gehen isolirt durch den oberen Verschluss des Cylinders. Letzterer ist oben mit einer Zuführungs- und unten mit einer Ableitungsröhre versehen, wodurch man den ganzen Hohlraum zwischen beiden Röhren mit Dampf von Amyl-Alkohol füllen kann; die abziehenden Dämpfe werden durch ein Kühlgefäss verdichtet. Man füllt vor dem Versuche das U-förmige Eudiometer mit Quecksilber und lässt eine angemessene Menge Knallgas in die geschlossene Röhre emporsteigen. Das Quecksilber wird mittels des unten angebrachten Ausflusshahnes in beiden Schenkeln äquilibrirt, die Amyl-Alkoholdämpfe hinreichend lange hindurchgeleitet und dann durch den Inductionsstrom ein Funke zwischen den beiden Platindrähten übergeführt, nachdem man noch vorher das Gasvolumen durch

einen aussen umgelegten Ring markirt hatte. Um das Herausschleudern des Quecksilbers während der Explosion aus dem offenen Schenkel zu verhüten, wird letzterer mit einem Korke verschlossen; die zwischen Quecksilber und Kork befindliche Luft bietet ein elastisches Polster, wodurch sich die Explosion abschwächt. Nach Entfernung des Korkes und gehöriger Aequilibrirung des Quecksilbers ergiebt sich eine Verminderung des Gasvolumens von 3 auf 2.

Die volumetrische Zusammensetzung des Ammoniaks wird dadurch bestimmt, dass man eine abgemessene Menge Chlor mit Ammoniakflüssigkeit zusammenbringt und den Versuch so einrichtet, dass nach Vollendung desselben eine genaue Messung des durch Zersetzung des Ammoniaks entwickelten Stickgases möglich ist. Zu diesem Ende wird eine lange cylindrische unten geschlossene Glasröhre mit Chlor gefüllt und mit Vorsicht durch einen Stöpsel verschlossen, in dessen Durchbohrung eine kleine gläserne Pipette mit Glashahn steckt, deren obere Oeffnung durch einen Glasstöpsel verschliessbar ist. Die Kugel der Pipette ist mit Ammoniakflüssigkeit gefüllt. Durch Oeffnen des Glashahns lässt man letztere tropfenweise in die Röhre intreten, bis alles Chlor verschwunden ist. Der Hahn wird verschlossen, die leere Pipette mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt und einige Tropfen davon in die Röhre eingelassen, damit das überschüssige und nicht zersetzte Ammoniak gebunden wird. Hierauf wird nach abermaliger Schliessung des Hahns die obere Oeffnung der Pipette mit einem Korke geschlossen, in dessen Durchbohrung eine zwischen den Schenkeln nach unten gebogene beiderseitig offene Glasröhre steckt. Die äussere Oeffnung des längeren Schenkels wird in ein mit Wasser gefülltes Glas getaucht und dann der Glashahn geöffnet. Durch Vermittelung der Flüssigkeiten in der Pipette sowohl wie in dem Glase, setzt sich das in der Röhre eingeschlossene Gas mit der äusseren Luft ins Gleichgewicht; man beobachtet ein Einströmen von Flüssigkeit; nach Ausgleichung der Temperatur durch Eintauchen der ganzen Röhre in Wasser ergiebt sich eine Verminderung des ursprünglich vom Chlor eingenommenen Raumes auf $^1/_3$. Da nun die 3 Vol. Chlor sich mit ebenso viel Vol. vorher im Ammoniak enthaltenen Wasserstoffs zu Salzsäure vereinigt haben, das übrigbleibende Gas aber der mit diesem Wasserstoffe zu Ammoniak verbunden gewesene Stickstoff ist, so ergiebt sich ein Volumenverhältniss im Ammoniak von 1 N zu 3 H. — Dass diese beiden Gase sich bei ihrer Verbindung von 4 Vol. auf 2 verdichten, wird gezeigt, indem man in eine mit Quecksilber gefüllte U-Röhre trockenes Ammoniakgas treten lässt, nach Ausgleichung des Quecksilberstandes in beiden Schenkeln das Gasvolumen markirt und dann Inductionsfunken so lange hindurchschlagen lässt, bis keine Volumenveränderung mehr wahrnehmbar ist. Nach Aequilibrirung der Quecksilberhöhe hat sich das ursprüngliche Vol. auf das Doppelte vermehrt und eine Prüfung des Gases ergiebt ein vollständiges Verschwinden des Ammoniakgeruches sowie die Anwesenheit von Wasserstoff.

Durch diese Versuche ist nicht nur die verschiedene volumetrische Zusammensetzung der 3 der Betrachtung unterzogenen Verbindu

dargethan, sondern überhaupt die Idee von der Existenz fester Verbindungsverhältnisse zweier chemischer Elemente geweckt. Versuche mit in anderen Verhältnissen gemischten Gasen (Chlor und Wasserstoff, resp. Wasserstoff und Sauerstoff) dienen zur Bestätigung.

Auf Grund der bis jetzt gewonnenen chemischen Anschauungen giebt der Verf. nun eine Darstellung der 3 Typen durch Buchstabensymbole:

$$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N,$$

und da bereits vorher bei der Besprechung der Eigenschaften der 4 Gase ihr relatives Gewicht auf Wasserstoff bezogen wurde, so ergeben sich ohne Weiteres aus obigem Volumenverhältnisse die Gewichtsverhältnisse, in denen diese Elemente sich mit einander vereinigen. Die Zahlen 1, 35,5, 16, 14 sind die Gewichte der Volumeneinheiten oder die Volumengewichte der betrachteten Elemente, und nur in diesen Volumengewichten oder in Multipeln derselben vermögen sie sich mit einander zu vereinigen.

Die Volumengewichte sind nichts Anderes, als die spec. Gewichte der Elemente im Gaszustande bezogen auf Wasserstoff. Die 3 Typen sind nun die Modelle ebenso vieler Gruppen von Verbindungen, indem sich an die Stelle der einzelnen Elemente andere zu setzen im Stande sind, wonach analog zusammengesetzte, in mehr oder weniger Beziehungen mit einander übereinstimmende Körper entstehen.

Von den Gliedern dieser Typen werden zuvörderst nur folgende erwähnt und ihrer Zusammensetzung nach näher besprochen:

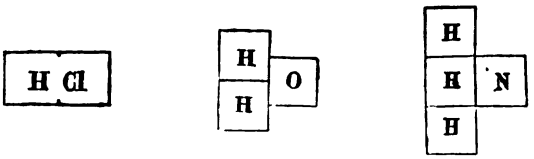
HCl	H_2O	H_3N
HBr	H_2S	H_3P
HI	H_2Se	H_3As

Während aber die unter den beiden ersten Typen erwähnten Verbindungen in den volumetrischen Verhältnissen ihrer Bestandtheile durchaus den Prototypen HCl und H_2O entsprechen, zeigt sich bei H_3P und H_3As der auffallende Unterschied, dass in 2 Vol. dieser gasförmigen Producte nicht 3 Vol. H und 1 Vol. P resp. As, sondern 3 Vol. H und $^1/_2$ Vol. P resp. As mit einander vereinigt sind, dass also das Volumengewicht des Phosphors und Arsens doppelt so grosse ist, als das Gewicht derjenigen Menge von diesen Elementen, welche sich mit 3 H zu den dem Ammoniak ganz analogen Verbindungen Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff vereinigen.

Wollte man Volumengewicht und Verbindungsgewicht dieser beiden Elemente in derselben Weise gleichfalls identificiren, wie diese beiden Grössen in Bezug auf H, O, N, Cl, Br, I, S und Se gleich gesetzt werden konnten, so würde die Abnormität sich insofern zeigen, als dann 1 Volumengewicht P und As sich mit 6, anstatt, wie dem Typus entspricht, mit 3 Volumengewichten H vereinigen würde.

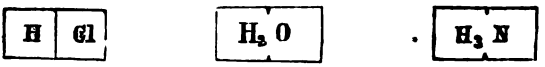
Phosphor und Arsen bilden demnach 2 sich dem Volumengesetze der gasförmigen Körper nicht accommodirende Elemente.

Zum Zwecke der graphischen Darstellung dieser Volumenverhältnisse wählt der Verf. kleine Quadrate, wonach den 3 Typen die graphischen Symbole:



zukommen; ein jedes solches Quadrat bedeutet demnach eine Volumeneinheit und die erwähnten auf die Volumeneinheit des Wasserstoffs bezogenen Dichten 1, 35,5, 16, 14 sind dann die Gewichte dieser Volumeneinheiten, wobei zur Zeit noch gar nicht entschieden wird, wie gross die Volumeneinheit etwa anzunehmen ist. Da bei Phosphor und Arsen das Volumengewicht doppelt so gross ist, als das Verbindungsgewicht, so bekommen diese beiden Elemente graphische Symbole, welche nur halb so gross sind, als die obigen:

Mit Rücksicht auf die vorher erwähnten Verdichtungsverhältnisse der 3 typischen Verbindungen HCl, H_2O und H_3N erhalten diese Producte, deren Volumen (Productvolumen) doppelt so gross ist, als die Volumeneinheit des Wasserstoffs, Symbole, welche aus 2 nebeneinander liegenden Quadraten zusammengesetzt sind. Also:

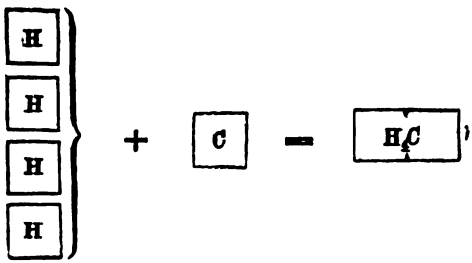


Ebenso verbinden sich auch 3 Vol. H mit $^1/_2$ Vol. P resp. As zu 2 Vol. H_3P und H_3As:

Nur bei Elementen, deren Dichte im gasförmigen Zustande sich direct bestimmen lässt (Dampfdichte), können wir ein unmittelbares Urtheil darüber fällen, wie schwer die Volumeneinheit derselben ist, und demnach lässt sich auch nur bei diesen wirklich feststellen, ob die Volumeneinheit auch allemal demjenigen Gewichte entspricht, mit welchem die betreffenden Elemente in den Typus eintreten, oder ob, wie es bei dem Phosphor und Arsen der Fall ist, hier Verschiedenheiten obwalten. In allen anderen Fällen müssen wir uns mit der Einführung hypothetischer Volumengewichte begnügen, welche sich natürlich nur auf indirectem Wege ableiten lassen. Der Verf. giebt in allgemeinen Umrissen ein Bild der Methoden, deren man sich zur Erreichung dieses Zweckes bedient, und bestimmt mit Zugrundelegung verschiedener Natriumverbindungen das Volumengewicht dieses Elementes gleich 23 und des Kaliums gleich 39. Das Hypothetische dieser Auffassung wird

auch graphisch dadurch angedeutet, dass die Symbole nur von punktirten Linien eingeschlossen sind:

Zu den bisher betrachteten typischen Wasserstoffverbindungen kommt jetzt noch eine vierte, das Grubengas, dessen Eigenschaften genauer untersucht werden, namentlich wird durch Verbrennung eines Gemenges von Grubengas und Chlor, wobei der das Gas entwickelnde Cylinder sich von oben her stark mit Rus überzieht, und gleichzeitig Salzsäure gebildet wird, dargethan, dass die Elementarbestandtheile dieser Verbindung Wasserstoff und Kohlenstoff sind. Die volumetrischen Verhältnisse, in denen diese Elemente mit einander verbunden sind, lassen sich durch Elektrolyse des in einer U-Röhre über Quecksilber abgesperrten Gases darthun, wobei sich das Glas im Inneren mit einem Kohlenanfluge überzieht, während sich das Volumen desselben nahezu verdoppelt. Da das Gewicht von 2 Vol. Grubengas 16 ist, bei der Zersetzung aber daraus 4 Vol. Wasserstoff = 4 resultiren, so müssen mit diesen 4 Gewichtsth. H 12 Gewichtsth. C im ursprünglichen Producte enthalten gewesen sein. Nimmt man nun analog dem Früheren die in 2 Vol. des Productes enthaltene Menge Kohlenstoff als das Verbindungsgewicht des Kohlenstoffs an, so würde demselben die Zahl 12 zukommen, während über das Volumen dieses Verbindungsgewichtes natürlich nichts ausgesagt werden kann, da eine directe Dampfdichtenbestimmung des Kohlenstoffs nicht möglich ist. Das Volumen wird indess hypothetisch dem Volumen des Verbindungsgewichtes von H, O, Cl, N u. s. f. gleichgesetzt, aber durch punktirte Linien umgrenzt.



Den bei den bisherigen Typen erkannten Verdichtungsverhältnissen $^1/_1$, $^2/_3$ und $^1/_2$ reiht sich nun noch ein viertes: $^2/_5$ an, wobei aber nicht ausser Acht zu lassen, dass das Volumen des Kohlenstoffes selbst nur ein hypothetisches ist.

Der Verf. geht hierauf zur Besprechung der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs über, indem er durch Zersetzung der Salpetersäure auf verschiedenen Wegen die Oxydationsreihe jenes Elementes lehrt: N_2O, N_2O_2, N_2O_3, N_2O_4, N_2O_5; die II. und IV. dieser

Formeln lassen sich zu NO resp. NO_2 vereinfachen, so dass sich das Oxydationsverhältniss des Stickstoffs demnach als:

$$N_2O,\ NO,\ N_2O_3,\ NO_2,\ N_2O_2$$

darstellt; diese Formulirung scheint auch insofern gerechtfertigt, als die durch N_2O, NO, NO_2 bezeichneten Gewichte im gasförmigen Zustande je 2 Vol. entsprechen und somit also dieselbe Raumerfüllung zeigen, wie die typischen Wasserstoffverbindungen des Chlors, des Sauerstoffs, des Stickstoffs und des Kohlenstoffs. Bei N_2O_3 und N_2O_5 hat bis jetzt das Productvolumen noch nicht bestimmt werden können, doch ist man berechtigt, auch bei dieser Verbindung eine Verdichtung auf 2 Volumen anzunehmen. Zu den bisher erkannten Verdichtungsverhältnissen $^1/_1$, $^2/_3$, $^1/_2$, $^2/_5$ würde sich daher jetzt noch $^2/_7$ hinzuzählen.

Um nun alles das, was bisher nur an unbestimmten Volumen entwickelt worden ist, auf bestimmte Grössen zu beziehen, legt der Verf. nach einer eingehenden Besprechung des metrischen Maass- und Gewichtssystems den Liter als Volumeneinheit zu Grunde und nennt das Gewicht eines Liters Wasserstoff 0,0896 Grm. *1 Krith*. Daraus ergiebt sich denn ohne Weiteres das Gewicht von 1 Liter Chlor, Sauerstoff, Stickstoff etc. = 35,5, 16 resp. 14 Krithe. Um daraus das Gewicht in Grammen zu berechnen, hat man diese Zahlen, d. i. das Volumengewicht der Elemente, nur mit 0,0896 (abgekürzt 0,09) zu multipliciren. Ebenso lassen sich leicht die Volumengewichte zusammengesetzter Körper berechnen, wobei man nur beachten muss, dass die Volumengewichte der bis jetzt besprochenen Verbindungen gleich den halben Gewichten der Productvolumen sind. Z. B. H_2O wiegt 18 und ist = 2 Vol., also 1 Vol. Wassergas = 9, oder mit anderen Worten, 1 Liter Wassergas wiegt 9 Krith oder 9. 0,0896 = 0,8064 (Dampfdichte).

Ohne hiernach an den bisher aufgefundenen Zahlen irgend etwas zu ändern, geht man mit Hülfe des Krith von abstracten Anschauungen zu concreten Werthen über. Es bezeichnen nunmehr die Buchstaben-Symbole gleichzeitig die Gewichte bestimmter räumlicher Mengen. Hierbei ist aber bereits eine 3fache Verschiedenheit erkannt; während nämlich die zu H, Cl, Br, I, O, S, Se und N gehörigen Zahlen die Gewichte von 1 Liter der betreffenden Elemente im Gaszustande (in Krithen) ausdrücken, entsprechen die für P und As gefundenen Zahlen nur $^1/_2$ Liter, andererseits aber die für die Verbindungen (HCl, H_2O u. s. w.) ausgerechneten Zahlen 2 Liter. Man kann daher *monoliterale* oder *Einliter-Symbole*, *hemiliterale* oder *Halbliter-Symbole* und *diliterale* oder *Zweiliter-Symbole* unterscheiden.

(Schluss folgt in No. 13.)

Ueber einige Diamine,

von Dr. Hollemann.

Dibrom-Phenylendiamin $C_6H_2Br_2(NH_2)_2$ entsteht als dunkelbrauner Niederschlag, wenn man zu einer wässrigen Lösung von salzsaurem Phenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2 2HCl$ so viel Bromwasser hinzusetzt, dass auch nach einigen Stunden der Geruch nach Brom noch bemerkbar ist. Aus Weingeist lässt sich die Verbindung umkrystallisiren, sie ist fast unlöslich in Aether und lässt sich nicht ohne Zersetzung sublimiren.

Behandelt man eine Lösung von salzsaurem Xylendiamin in gleicher Weise mit Bromwasser, so erhält man *Bromwasserstoff-Bromxylendiamin*, was nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol hellgelbe, zolllange Nadeln bildet, die sich schon unter dem Exsiccator unter HBr-Entwickelung zersetzen, noch schneller geht Letzteres in wässriger Lösung vor sich. Löst man den Körper in Ammoniak und versetzt die rothe Lösung mit verd. Schwefelsäure, so entsteht ein dem Eisenoxyd ähnlicher Niederschlag von *Monobrom-Xylendiamin*, der aus Weingeist in feinen gelben Nadeln anschiesst.

Das Anilin liefert bekanntlich mit Brom sofort Tribromanilin. Da in dem Phenylendiamin $C_6H_4(H_2N)_2$ ein zweiter Ammoniakrest eingetreten ist, so ist dadurch die Anzahl der durch Brom vertretbaren Wasserstoffatome geringer geworden und Phenylendiamin liefert daher nur ein zweifach gebromtes Derivat. Das Xylendiamin liefert endlich nur eine Monobromverbindung, und zwar ist es hier der Eintritt von $2CH_3$ (Xylol $= C_6H_4(CH_3)_2$; vergl. z. B. *Centralbl. 1865. S. 92*), welcher die Angriffspunkte für das Brom verringert. Eigentlich müsste daher in den höheren Homologen des Phenylendiamins kein durch Brom direct mehr vertretbarer Wasserstoff enthalten sein.

Reducirt man Dinitronaphtalin mit Zinn und Salzsäure, entfernt das Zinn mit Schwefelwasserstoff und verdampft die zinnfreie Lösung in einem Strome von Schwefelwasserstoff, so erhält man blendend weisse Krystallnadeln von *salzsaurem Naphtylendiamin* $C_{10}H_6(NH_2)_2 2HCl$. Die Reduction geht übrigens nur langsam vor sich, man muss längere Zeit kochen, ehe sich Alles löst. Mittelst salpetersauren Silbers erhält man aus diesem Satze das in schönen prismatischen Nadeln krystallisirende *salpetersaure Naphtylendiamin*. Die freie Base wird durch Ammoniak aus der concentrirten Lösung des salzsauren Salzes als weisser krystallinischer Niederschlag gefällt, den man so schnell als möglich reinigen und trocknen muss. Das *Naphtylendiamin* schmilzt bei 175° (Zinin fand 160°).

Aus einer erwärmten wässrigen oder alkoholischen Lösung von salzsaurem Naphtylendiamin fällt Bromwasser *Dibrom-Naphtylendiamin* $C_{10}H_4(NH_2)_2Br_2$, das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden kann. Bei längerer Dauer der Einwirkung oder wenn die Flüssigkeit zu heiss ist, erhält man leicht Tribrom-Naphtylendiamin; operirt man dagegen in der Kälte, so erhält man wesentlich die Monobromverbindung. Durch Stehenlassen mit überschüssigem Bromwasser, na-

mentlich im Sonnenlichte, wird Alles in Dibrom-Naphtylendiamin umgewandelt.

Leitet man in eine verdünnte wässrige Lösung von salzsaurem Phenylendiamin einen Strom von salpetriger Säure, so fällt unter Entwickelung von Stickstoff ein dunkel-violetter Niederschlag heraus, der nach dem Waschen und Trocknen der Formel $C_{12}H_{10}N_4O_3$ entsprach. Der Körper ist kaum löslich, wird durch Alkalien nicht verändert und durch Salzsäure unter Abscheidung von Stickstoff angegriffen. Beim Kochen mit Zinn und Salzsäure löst er sich und die Lösung enthält salzsaures Anilin. — Versetzt man eine angesäuerte Lösung von salzsaurem Phenylendiamin mit salpetrigsaurem Kali, so entweicht unter Aufbrausen Stickstoff und es fällt ein brauner amorpher Körper heraus. Derselbe scheint auch zu entstehen, wenn man in eine alkoholische Lösung des Phenylensalzes salpetrige Säure einleitet. Auch eine alkoholische Lösung von Dibrom-Phenylendiamin giebt mit salpetriger Säure einen braunen Körper.

Eine wässrige Lösung von salzsaurem Xylendiamin scheidet, mit salpetriger Säure behandelt, ohne gleichzeitige Gasentwickelung einen gelben öligen Körper aus, der mit der Zeit fest wird. Derselbe löst sich in Schwefelsäure, aber nicht in Salzsäure.

Eine wässrige Lösung des salzsauren Naphtylendiamins entwickelt beim Einleiten von salpetriger Säure Gas und es scheidet sich ein dunkles Oel ab, aus dessen dunkelgefärbtem Filtrate sich nichts weiter isoliren liess. Versetzt man die Lösung des Naphtylensalzes mit salpetrigsaurem Kali, so fällt ein schön violetter Körper heraus, der gereinigt die Formel $C_{20}H_{15}N_3O_3$ besitzt, von Kali nicht, von Salzsäure langsam unter Stickstoffentwickelung angegriffen und beim Kochen mit Zinn und Salzsäure wahrscheinlich in salzsaures Naphtylamin verwandelt wird. Aus dem Filtrate dieses violetten Körpers scheidet sich beim Stehen noch ein brauner Niederschlag ab. Auch die alkoholische Lösung des Dibrom-Naphtylendiamins wird von salpetriger Säure angegriffen. (*Zeitschrift f. Chemie. Neue Folge. Bd. 1. Heft 18. S. 555).*

Verbesserte Apparate zur Umwandlung des Roheisens in Stabeisen und Stahl,

von Morgan Morgans.

Die Erfindung des Verfassers besteht in einem Zusatze von Spiegeleisen oder einem anderen kohlenstoff- und manganhaltigen Roheisen oder Eisenerze in festem oder flüssigem Zustande — und in den, dem Kohlenstoff- und Mangangehalte des Zuschlages, sowie der Absicht, ob Stabeisen oder Stahl erzeugt werden soll, entsprechenden Verhältnissen — zu dem durch den Puddelprocess umzuwandelnden oder zu feinenden Roheisen. Der Zuschlag wird dem letzteren zuweilen schon vor dem Einschmelzen zugesetzt; gewöhnlich aber wird es vorgezogen, das kohlenstoffhaltige etc. Eisen oder Erz zuzuschlagen, nachdem

in Arbeit genommene Roheisen schon flüssig geworden und in einen plastischen Zustand gerathen ist. Durch Einführen eines oder mehrerer Ströme von gespanntem Wasserdampfe oder comprimirter Luft in die Esse des Ofens wird der Zug des letzteren ausserordentlich verstärkt und dadurch eine sehr intensive Hitze erzeugt, so dass das zugeschlagene Roheisen bezüglich Erz mit dem in Stabeisen oder Stahl umzuwandelnden oder zu feinenden Eisen sich aufs innigste mischen kann.

Die Erfindung besteht ferner in einem verbesserten Puddelapparate, durch welchen die Feuergase auf das umzuwandelnde Eisen einzuwirken genöthigt sind und eine bedeutende Ersparniss an Zeit, Arbeit und Brennstoff ermöglicht wird. Zu diesem Zwecke wird ein aus Gusseisen oder Schmiedeeisen anzufertigendes cylindrisches Gehäuse, das sog. Umfassungsgefäss *(containing vessel)*, von irgend einer entsprechenden Form, vorzugsweise aber von kreisförmigem oder elliptischem Querschnitte so construirt, dass es eine einzige oder mehrere Abtheilungen zur Aufnahme des zu verpuddelnden Eisens enthält. Dieses Gefäss steht auf Rollen oder hängt in Lagern, so dass es in eine hin- und herschwingende Bewegung gesetzt oder theilweise gedreht werden kann. An der einen Seite desselben ist ein gewöhnlich feststehender, zuweilen aber auch gleichzeitig mit dem Gefässe oscillirender Feuerraum mit Rost angebracht. Enthält das Umfassungsgefäss nur 1 Kammer, so wird das zu feinende oder zu puddelnde Eisen in die letztere eingesetzt und die heissen Feuergase streichen über dasselbe, bis es geschmolzen ist; dann wird es umgerührt, indem das Gefäss in schwingende Bewegung gesetzt wird, wobei fortwährend neue Theilchen des Eisens mit den Gasen in Berührung kommen. Diese Bewegung erhält das Gefäss vorzugsweise durch eine oder mehrere, mit einem Krummzapfen, einem Excentric oder einer anderen geeigneten Vorrichtung in Verbindung stehende Stangen. Darauf wird das Spiegeleisen oder das sonst zuzuschlagende Metall oder Erz zugesetzt und sobald der Umwandlungsprocess vollendet ist, wird die Charge abgestochen und gezängt, gewalzt und weiter bearbeitet. — Die Feuergase können, nachdem sie den Puddelraum durchströmt haben, durch einen über- oder unterhalb oder an einer der beiden Seiten des Gefässes gelegenen Canal oder eine dort angebrachte besondere Kammer wieder in den Feuerraum zurückgeleitet werden; dann wird das zu puddelnde Roheisen in diesen Canal oder diese Kammer gebracht und daselbst vorgewärmt. Puddelapparate von dieser Einrichtung haben den Vortheil, dass ihre eine Seite ganz frei bleibt zum Arbeiten, sowie zum Entleeren der Charge, was ohne Umlegen oder Umkippen weder des Feuerraumes noch des Umfassungsgefässes geschehen kann. Ist ein Vorwärmer nicht erforderlich, so kann der Feuerraum an dem einen und die Esse am anderen Ende des Umfassungsgefässes angebracht werden. Der oben erwähnte Canal oder Zug fällt dann weg. Die in Rede stehende Erfindung besteht ferner darin, dass der Umfassungscylinder mit 2 oder mehreren unter einander befestigten Mänteln oder Gehäusen eingerichtet wird. Die Feuergase strömen dann durch die eine Kammer, welche das zu puddelnde Roheisen enthält, hindurch; ist das letztere geschmol-

zen, so wird es, wie bereits angegeben, umgeführt; ist, wenn erforderlich, das Spiegeleisen oder Erz etc. zugesetzt und der Umwandlungsprocess beendet, so wird die Charge durch dazu bestimmte Oeffnungen oder durch Umkippen des Umfassungscylinders ausgeleert und dann auf die gewöhnliche Weise weiter behandelt. Die heissen Gase treten indessen nicht direct aus der ersten Kammer oder dem Puddelraume in die Esse, sondern sie werden zunächst in eine andere Kammer geleitet, um hier eine neue Roheisencharge vorzuwärmen. Ist nun der Puddelprocess in der einen Kammer beendet und die Charge ausgeleert, so erhält das Gefäss eine halbe Umdrehung, so dass die Kammern eine umgekehrte Stellung bekommen. Der vorher zum Vorwärmen benutzte Raum wird jetzt zur Umwandlungs- oder Puddelkammer, indem die in ihm enthaltene Charge bereits bedeutend erhitzt, wenn nicht gar schon in Fluss gerathen ist. Die Kammer, welche vorher als Puddelraum diente, jetzt aber als Vorwärmeraum benutzt wird, wird mit einer neuen Roheisencharge beschickt. Die Chargen können aus der oberen oder unteren Kammer entleert werden, ohne dass das Umfassungsgefäss oder der Ofen weggenommen zu werden braucht; auf diese Weise wird die Hitze regelmässig zusammengehalten und jede plötzliche Abkühlung und dadurch bewirkte Zusammenziehung der feuerfesten Steine oder des Chamottefutters infolge des Zutrittes von kalter Luft vermieden. *(Mechanics' Magazine S. 150. 1865. — Dingler's polyt. Journ. Bd. 179. S. 288. Febr. 1866.)*

Kleine Mittheilungen.

Ueber das Cûmol des Steinkohlentheers, von A. Kögler. Der Verf. hat auf Beilstein's Veranlassung die höher siedenden Antheile des Steinkohlentheeröles untersucht und eine ansehnliche Menge von bei 166° siedendem Cumol erhalten. Mit Schwefelsäure bildet das Cumol die Cumolschwefelsäure, von deren Salzen das Barytsalz $C_9H_{11}BaSO_3 + {}^1/_2H_2O$ das am besten charakterisirte ist. Mit Brom entsteht $C_9H_{11}Br$ in prachtvollen perlmutterglänzenden Blättern. Doppelt chromsaures Kali und Schwefelsäure erzeugt aus Cumol weder Terephtalsäure noch Benzoësäure; der Verf. wird später über den Verlauf dieser Reaction berichten.
(Zeitschrift f. Chemie Neue Folge. Bd. 1. Heft 9. S. 277.)

Ueber die Einwirkung von Chromsäure auf Anilin, von Georges Delvaux. Mischt man 2 Th. Anilin mit 18—20 Th. Wasser, so entsteht nach kurzer Zeit ein dunkelbrauner Niederschlag. Nach mehreren Tagen filtrirt man und löst die Masse in kochendem Wasser. Die Lösung färbt Seide und Wolle roth mit violettem Stich. Giebt man zu dieser kalten Lösung etwas Ammoniak oder kohlensaures Natron, so färbt dieselbe nach dem Filtriren Seide und Wolle roth mit gelblichem Stich, jedoch nicht so feurig, wie Fuchsin. Die Eigenschaft der Substanz in Ammoniak und kohlensaurem Natron löslich zu sein, unterscheidet dieselbe vom Rosanilin, überdies ist sie auch im Benzin des Handels löslich. *(Bull. de la Soc. Ch. S. 4. Juillet 1865.)*

Zur maassanalytischen Bestimmung der Kieselerde, von Fr. Stolba. Die Nothwendigkeit, eine grössere Anzahl von Proben von Wasserglas möglichst rasch zu analysiren, führte den Verf. zu folgendem Verfahren: die gewöhnliche zu analysirende Wasserglaslösung wird mit dem ungefähr 10fachen Volumen Wasser verdünnt, einige Tropfen Lakmustinctur zugefügt und nun Essigsäure zugesetzt, bis z— Eintritt einer deutlich sauren Reaction. Durch die Essigsäure wird die Kieselerd·

Freiheit gesetzt und bleibt in der verdünnten sauren Flüssigkeit aufgelöst. Zu dieser Lösung wird nun eine hinreichende Menge einer bereit gehaltenen sauren Fluorkalium-Lösung gebracht, welche mindestens 8 Mal so viel Fluorkalium enthält, als man Kieselerde zu vermuthen Grund hat.

Man bereitet diese Fluorkaliumlösung, indem man ein bekanntes Gewicht Fluorkalium in der zehnfachen Menge Wasser löst, etwas Lakmustinctur und so viel Essigsäure zusetzt, dass die Flüssigkeit sauer reagirt. Man fügt nun ein gleiches Volumen Weingeist zu, wodurch sich nach einiger Zeit etwas Kieselfluorkalium in Folge des gewöhnlichen Gehalts des Fluorkaliums an Kieselerde absetzt, worauf man filtrirt. Zur Aufbewahrung dieser Flüssigkeit pflegt der Verf. Glasflaschen anzuwenden, die mit einem dünnen Ueberzuge von Paraffin inwendig bedeckt sind.

Diese Fluorkaliumlösung schlägt aus der Kieselerdelösung, der man das gleiche Volumen hochgradigen Weingeistes zugefügt hat, alle Kieselerde als Kieselfluorkalium nieder. Man filtrirt nach dem Absetzen und wäscht mit einem Gemische gleicher Volumina Wasser und Weingeist aus und titrirt schliesslich das Kieselfluorkalium auf bekannte Manier mit Normalkalilauge (vergl. *Centralbl. 1864. S. 485). (Journ. f. prakt. Ch. Bd. 96. 2. u. 3. Hft. S. 175.)*

Ueber den Wassergehalt des Kalialauns, von K. Kraut. Die Angabe, die man häufig in den Lehrbüchern findet, dass zum Entwässern des Kalialauns Temperaturen nothwendig seien, die weit über 100° liegen, ist falsch. Schon bei 100° wird der Alaun im Luftstrome wasserfrei, ohne dabei Schwefelsäure abzugeben, oder seine Löslichkeit in Wasser einzubüssen. Hierbei konnte der Verf. keine Verbindungen mit kleinerem Wassergehalte nach bestimmten Proportionen wahrnehmen, aber neben Schwefelsäure erreicht der Wasserverlust seine Grenze, wenn 18 Atome entwichen sind. *(Ann. d. Chem. u. Pharm. 4. Supplementbd. 1. Heft. S. 126. 1865.)*

Carmenit, ein neues Mineral, von H. Hahn. Dasselbe findet sich auf der Insel Carmen im californischen Meerbusen. Seine Zusammensetzung ist $Cu_2S + CuS$, sein spec. Gew. bei 17° = 5,29. Härte circa 3,5. Spaltbarkeit unvollkommen. Krystalle sind bis jetzt noch nicht gefunden. Es ist schon in grösseren Stücken vor dem Löthrohre schmelzbar, undurchsichtig, hat Metallglanz und eine dunkelstahlblaue Farbe mit blauschwarzem glänzenden Strich. *(Berg- u. Hüttenmänn. Zeitung. No. 10. 1865.)*

Vorläufige Notiz über Rhoeadin, von O. Hesse. In den Samenkapseln von *Papaver Rhoeas* L. hat der Verf. ein neues, in weissen Prismen krystallisirendes Alkaloid, das *Rhoeadin*, entdeckt. Es ist fast geschmacklos und zeichnet sich besonders dadurch aus, dass es in der Kälte schon nach kurzer Zeit durch die verschiedensten Säuren zersetzt wird, wobei sich die Lösung prachtvoll purpurroth färbt. Das Rhoeadin kommt überdies in jedem besseren Opium vor, nur ist es daraus nicht rein abzuscheiden. *(Ann. der Chemie u. Pharm. 4. Supplementbd. Heft 1. S. 50. 1865.)*

Litterarische Neuigkeiten.

Aguas sulfurosas de Escoriaza [á cuatro leguas de la ciudad de Vitoria]. Con una lámina de la vista de los baños. Madrid: Lopez. 1865. 8. (22 S.)

Artus, Wilibald, Atlas aller in den neuesten Pharmacopoeen Deutschlands aufgenommenen officinellen Gewächse nebst Beschreibung und Diagnostik der hierher gehörigen Pflanzen in pharmacognostischer und pharmacologischer Hinsicht; zugleich ein Hilfs- und Ergänzungswerk aller bisherigen Pharmacopoeen, pharmacognostischen und pharmacologischen Werke. Mit 300 illuminirten Kupfertafeln. 1—15. Lieferung. Leipzig, W. Baensch. 1864—66. gr. 4. (S. 1—136 mit 75 colorirten Kupfertafeln.) à ½ Thlr.

Buckmaster, J. C., The elements of mechanical physics. Philadelphia: H. C. Baird. 1865. 12. (222 S.) 2 $.

Castellet, Buenaventura, Enologia Española ó tratado sobre los vinos de España y su bonificacion, seguido de los medios de imitar los vinos superiores mas

celebrados, nacionales y estranjeros. Barcelona: imprenta de Gomez é Inglada. 1865. 4. (236 S.)

Faraday, Michael, Course of six lectures on the chemical history of a candle. Edited by William Crookes. New edition. London: Griffin. 1865. 12. (210 S.) 3 sh. 6 d.

——— Histoire d'une chandelle. Traduction par W. Hughes, avec une notice biographique et des notes complémentaires sur l'acide stéarique, les lampes, l'éclairage au gaz et les lumières éblouissantes; par Henri Sainte-Claire Deville. Illustrations par Jules Duvaux. Paris, Hetzel. 1865. gr. 18. (314 S.) 3 fr. 50 ct.

Foglini, Giacomo, Corso di meccanica, preceduto da una introduzione sopra i principii della geometria analitica e del calcolo infinitesimale, e seguito da un appendice intorno all' acustica e all' ottica. Roma, tipografia delle Belli Arti. 1865. 8. (688 S.)

Gerding, Th., Zakwoordenboek der scheikunde en der scheikundige bewerkingen. Vrij gevolgd naar het Hoogduitsch en voor Nederland bewerkt door R. J. Opwyrda. Met eene voorrede van J. H. van den Broek. 1. aflevering. Utrecht, C. van der Post jr. 1866. gr. 8. (VIII S., S. 1—96.) 1 fl.

Compl. in 9—10 afleveringen.

Guibert, Victor, Histoire naturelle et médicale des nouveaux médicaments introduits dans la thérapeutique depuis 1830 jusqu'à nos jours. — Ouvrage couronné [médaille d'or] par la Société des sciences médicales et naturelles de Bruxelles. 2. édition. Bruxelles, 1865. gr. 8. (682 S.) (Muquardt; Schnée.) $3^2/_3$ Thlr.

Hartshorne, Henry, A monograph on Glycerin and its uses. Philadelphia: J. P. Lippincott & Co. 1865. 12. (VI, 68 S.) 63 ct.

Helwig, A., Das Mikroskop in der Toxikologie. Beiträge zur mikroskopischen und mikrochemischen Diagnostik der wichtigsten Metall- und Pflanzengifte, für Gerichtsärzte, gerichtliche Chemiker und Pharmaceuten, mit einem Atlas photographisch-mikroskopischer Präparate. 2 Lieferungen. Mainz, v. Zabern. 1865. Lex.-8. (VI, 106 S. mit 16 Tafeln, 65 Photographien enthaltend.) (à 3 Thlr.) 6 Thlr.

Hermann-Lachapelle, ..., et Ch. Glover, Des boissons gazeuses aux points de vue alimentaire, hygiénique et industriel. Guide pratique du fabricant et du consommateur. — 2. édition, entièrement refondue, considérablement augmentée et illustrée de 80 dessins par Emile Bourdelin. Paris, tous les libraires. 1865. 8. (VIII, 464 S.)

Justo y Villanueva, Luis, Estracto de las lecciones de química aplicada á la agricultura esplicadas en la subdelegacion del Instituto agrícola de Tarragona en 1864. Tarragona: imprenta del Diario. 1865. gr. 8. (134 S.) 12 Reales.

——— Discurso leido en la universidad central en el acto solemne de recibir la investidura de licenciado en ciencias; — el dia 4 de enero de 1865. Barcelona: imprenta de N. Ramirez y Rialp. 1865. gr. 4. (36 S.)

Tema: Propiedades de los vinos de Cataluña, teórica y prácticamente considerados.

Marquart, Clamor, Lehrbuch der practischen und theoretischen Pharmacie, mit besonderer Rücksicht auf angehende Apotheker und Aerzte. 2. Auflage, bearbeitet von Ernst Hallier und Hermann Ludwig. III Bände. 13 Hefte. Mainz, Kunze. 1865. 66. gr. 8. (I: XX, 511 S. II: XVI, 676 S. III: XX, 896 S. mit eingedr. Holzschnitten.)

Subscriptions-Preis (1—12. Heft: à $^2/_3$ Thlr. 13. Heft: 1 Thlr.) 9 Thlr. Ladenpreis: $9^1/_2$ Thlr.

Monier, Emile, Guide pour l'essai et l'analyse des sucres indigènes et exotiques, à l'usage des fabricants de sucre. Résultats de 200 analyses de sucres classés d'après leurs nuances. Paris, E. Lacroix. 1865. gr. 18. (94 S.) 2 fr.

Muñoz de Luna, R. T., Prontuario de química general para complemento de la instruccion preparatoria de los institutos de segunda enseñanza, seminarios y co-

legios. Madrid: imprenta de A. Peñuelas y G. Pedraza. 1865. Librería de Sanches. gr. 16. (VIII, 308 S. mit 17 eingedr. Holzschnitten.)

Naquet, A., Principes de chimie fondée sur les théories modernes. Paris, Savy. 1865. gr. 8. (IV, 692 S.) 6 fr.

Planchon, Gustave, Des Quinquinas. Paris, Savy. 1865. 8. (150 S.) 3 fr. 50 ct.

Puille, D., Leçons normales de physique élémentaire, théorique et appliquée, à l'usage des divers établissements d'instruction publique, augmentées d'une série d'expériences raisonnées, de problèmes résolus et de dessins gravés sur cuivre intercalés dans le texte. 7. édition, revue et augmentée, conforme au dernier programme officiel des écoles normales primaires. Paris, Fouraut. 1865. 12. (480 S.) 3 fr. 50 ct.

Régodt, Honoré, Notions de chimie applicables aux usages de la vie, rédigées d'après les programmes officiels. 6. édition, ornée de gravures dans le texte. Paris, J. Delalain. 1865. 12. (IV, 236 S.) 1 fr. 50 ct.

Robin, Edouard, Compendio de filosofía química ó de química general, experimental y razonada. Unico y primer método mediante el cual se deducen los hechos de leyes generales, en vez de presentarlos como datos inconexos que hayan de aprenderse de memoria, so pena de ignorarlos. — 1. parte: Leyes que siguen las propriedades físicas: traducido de la nueva edicion francesa qui va á publicarse en Paris: por el Sr. D. José Luis Casaseca Tomo I. (Con un estado.) Santa Cruz de Tenerife: imprenta y libreria Isleña á cargo de F. C. Hernandez. 1865. 4. (XVI, 286 S.) 30 Reales.

Rouget, Ferdinand, Connaissance des plantes médicinales les plus usitées, à la portée de tout le monde. Toulouse, l'auteur. 1865. 12. (VIII, 350 S.) 2 fr.

Schlickum, O., De beginselen der scheikunde, in proeven voorgedragen. Naar het Hoogduitsch bewerkt en vermeerderd door R. J. Opwyrda. 2. uitgave. Utrecht, C. van der Post jr. 1865. 12. (IV, 217 S. mit eingedr. Holzschnitten.) 75 ct.

Schrauf, Albrecht, Lehrbuch der physikalischen Mineralogie. 1. Band. Wien, Braumüller. 1866. gr. 8. 2 Thlr.

Lehrbuch der Krystallographie und Mineral-Morphologie. Handbuch zum Studium der theoretischen Chemie, Mineralogie und Krystallophysik. Mit 100 dem Texte eingedruckten Holzschnitten. (X, 253 S.)

v. Seilern, Carl Maximilian Graf, Die Pflanzenernährungslehre mit Einschluss der Dünger- und Ersatzlehre. Für Landwirthe und landwirthschaftliche Lehranstalten. München, Oldenbourg. 1865. 8. (XVIII, 244 S. mit 2 Tabellen in qu. Fol.) 1 Thlr.

Silfverberg, G., Chemisk Physik til Brug ved Skoleunderviisningen. Tredie omarbeidede Oplag. Med 82 i Texten indtrykte Afbildninger. Kjøbenhavn, Philipsen. 1865. 8. (128 S.) 1 Rd.

Soulié, Emile, et Hipp. **Haudouin**, Le Pétrole. Ses gisements. Son exploitation, son traitement industriel, ses produits dérivés, ses applications à l'éclairage et au chauffage. Paris, E. Lacroix. 1865. gr. 18. (VIII, 231 S.) 3 fr. 50 ct.

Ule, Otto, Populäre Naturlehre [Physik] oder die Lehre von den Bewegungen in der Natur und von den Naturkräften im Dienste des Menschen. Für Jedermann fasslich dargestellt. Mit zahlreichen (eingedr.) Holzschnitten. 1—4. Lieferung. Leipzig, Keil. 1865. 8. (S. 1—336.) à 1/4 Thlr.

In 6—8 Lieferungen.

Zantedeschi, Francesco, Intorno alla spectreomotria e chimica astro-atmosferica intorno all' ozono nei suoi rapporti coll' elettricità atmosferica e la filosofia, e con un cenno degli avanzamenti della meteorologia. Padova, Bianchi. 1865. 8.

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 13. Neue Folge. 11. Jahrg. 28. März 1866.

Inhalt. Einleitung in die moderne Chemie, von Aug. Wilh. Hofmann. (Schluss). — Ueber Mercaptoglykolsäure und Sulphidiglykolsäure, von J. Wislicenus. — Ueber das Verhalten der gebräuchlichsten Mittel zum Trocknen der Gase gegen feuchte, trockne und kohlensäurehaltige Luft, von R. Fresenius. — Litterarische Neuigkeiten.

Einleitung in die moderne Chemie,

von Aug. Wilh. Hofmann.

(Schluss.)

Wenn bis hierher die Entwickelungen des Verf.'s sich auf rein experimentellen Grundlagen bewegten, und alle Speculation über die Natur der chemischen Verbindungen bei Seite gelassen wurde, so sind die folgenden Seiten des Werkes der philosophischen Auffassung chemischer Erscheinungen gewidmet.

Die Materie ist theilbar, aber nur bis zu einer gewissen Grenze; die kleinsten auf solche Weise erhaltenen Theilchen einer Masse (*Mole*) können wir uns immer noch aus einer sehr grossen Zahl viel kleinerer und gleichartiger Theilchen zusammengesetzt denken, deren Darstellung indess in Folge der Unvollkommenheit unserer Hülfsmittel nicht gelingt. So gelangt der Geist zur Vorstellung kleinster Theilchen der Materie, doch werden diese kleinsten Theile immer mit endlichen Massen der Substanz, aus welcher sie entstanden sind, bezüglich aller ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften übereinstimmen. Die früheren Betrachtungen haben aber schon gezeigt, dass durch Hülfsmittel anderer Art diese gleichartigen kleinsten Theilchen der Materie noch weiter in Theile zerlegt werden können, welche sich ihrer Natur nach von jenen unterscheiden (Zersetzung des Wassers u. s. f.). Daraus folgt nothwendig, dass auch die noch so klein gedachten letzten Theilchen eines zusammengesetzten Körpers chemisch noch weiter spaltbar

sind. (H_2O ist H,H und O.) Die erstgenannten kleinsten Theilchen sind *Moleküle*, die letztgenannten *Atome*. Ein Molekül Wasser H_2O besteht demnach aus 3 At.: H, H und O.

Aus dem Verhalten gasförmiger Körper gegen mechanischen Druck und gegen Wärme lässt sich ableiten, dass die Molecularstructur aller Gase eine gleiche sein müsse, oder mit anderen Worten, dass in gleichen Räumen, welche mit verschiedenen Gasen gefüllt sind, eine gleiche Menge von Molekülen enthalten sein müssen. Da dies ebenso von zusammengesetzten Gasen (HCl, NH_3 etc.), als auch von einfachen (H, Cl, N etc.) gilt, so folgt, dass die Moleküle einfacher Gase ebenso gross sein müssen, als die Moleküle zusammengesetzter Gase. Es ist demnach beispielsweise 1 Mol. Salzsäure ebenso gross, als 1 Mol. Wasserstoff und 1 Mol. Chlor. Da die letzteren Elementargase aber, wie wir gesehen, ohne Verdichtung sich mit einander vereinigen, so können zur Bildung von 1 Mol. HCl nur $^1/_2$ Mol. Chlor und $^1/_2$ Mol. Wasserstoff gedient haben, d. h. die Atome dieses Elementargases sind ebenso gross wie ihre Moleküle, oder mit anderen Worten, auch die Moleküle der Elementargase sind spaltbar (bestehen aus Atomaggregaten), und bei den beiden vorliegenden Gasen sind immer 2 Atome zu 1 Molekül vereinigt. Aehnliche Betrachtungen führen zur Verallgemeinerung dieses Satzes. Geht man z. B. vom Ammoniak aus, dessen Mol. aus 3 At. H und 1 At. N besteht, also im Ganzen 4 At. enthält, so ist, wenn man sich dabei erinnert, dass bei der Bildung von Ammoniak die Elementargase sich auf die Hälfte verdichten, leicht einzusehen, dass ein aus 4 Atomen bestehendes Molekül Ammoniak nicht durch Zusammentreten von 3 Molekülen H und 1 Mol. N gebildet werden kann, denn diese 4 Mol. zusammengenommen würden ja ein Product geben, dessen Vol. = 2 Mol. NH_3 wäre; es ist vielmehr nicht anders zu denken, als dass bei der Vereinigung von Wasserstoff und Stickstoff zu Ammoniak sich die 3 Mol. des ersteren und das 1 Mol. des letzteren halbirt haben, und dass demnach 1 Mol. Ammoniak aus $^3/_2$ Mol. H = 3 At. H und $^1/_2$ Mol. N = 1 At. N entstanden ist. (Der Verf. geht in seiner Entwickelung hierbei ein wenig anders zu Werke, wir verweisen deshalb bez. dieses Punktes auf das Original.)

Das Resultat dieser Betrachtungen wäre demnach, dass die Structur aller Gase, einfacher wie zusammengesetzter, eine gleiche ist, und dass die Atome (in chemischem Sinne) in freiem Zustande nicht existenzfähig sind, sondern sich unter einander zu zweien vereinigen. Hiernach würde sich der Unterschied von Molekül und Atom auch folgendermaassen normiren lassen: ein Molekül ist die kleinste Menge eines chemischen Elementes oder einer chemischen Verbindung, welche in freiem Zustande existiren kann, ein Atom dagegen die kleinste Menge eines Elementes, mit welcher dasselbe Verbindungen eingeht.

Bezeichnet man im Einklange mit den früheren Betrachtungen mit den Buchstabensymbolen je 1 At. der betreffenden Elemente, so können nach der zuletzt gewonnenen Erkenntniss für die Reactionen

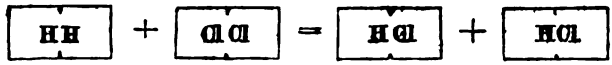
streng genommen nicht mehr die einfachen Gleichungen Gültigkeit haben, deren man sich bis dahin bediente. Also z. B. für die Entstehung der Salzsäure nicht:

$$\underset{(1\text{ At.})}{H} + \underset{(1\text{ At.})}{Cl} = \underset{(1\text{ Mol.})}{HCl}$$

sondern:

$$\underset{(1\text{ Mol.})}{HH} + \underset{(1\text{ Mol.})}{ClCl} = \underset{(1\text{ Mol.})}{HCl} + \underset{(1\text{ Mol.})}{HCl}$$

oder graphisch:



Hiernach werden die Symbole aller (gasförmigen) chemischen Körper diliteral, und dadurch erwächst der weitere Vortheil, dass auch in Bezug auf die Volumenverhältnisse die Elementargase mit den zusammengesetzten vergleichbar werden. Von den graphischen Symbolen geben die Doppelquadrate ein Bild der Moleküle, die Einzelquadrate dagegen versinnlichen die Atome der Elemente.

Moleculargewicht ist das Gewicht eines Moleküls, *Atomgewicht* das Gewicht eines Atoms. Man erhält die Moleculargewichte aller bisher betrachteten Körper, wenn man sie auf diliterale Formeln bezieht:

H_2	Cl_2	O_2	N_2	HCl	H_2O	H_3N	H_4C
2	71	32	28	36,5	18	17	16.

Die schon früher erkannte Abnormität des Phosphors und Arsens wiederholt sich auch hier; ist man genöthigt, das Phosphormolekül sowohl, als das Arsenmolekül symbolisch darzustellen, so ist, da nämlich das Verbindungsgewicht dieser Elemente halb so gross ist, als ihr Volumengewicht, ihr Molekül nicht P_2 resp. As_2, sondern P_4 resp. As_4 zu schreiben, oder graphisch

Das Phosphor- und Arsenmolekül sind hiernach 4atomig, während die Moleküle der übrigen Gase als 2atomig erkannt sind.

Die molecularen Formeln sind demnach von den atomistischen wohl zu unterscheidnn. Jene entsprechen ohne Zweifel dem wahren Vorgange mehr als diese, doch werden sie sich stets weniger knapp darstellen lassen, als die atomistischen. Letztere haben daher, wenn es nur darauf ankommt, eine Reaction in möglichster Einfachheit zu bezeichnen, den Vorzug. Somit ist sowohl der moleculare, als auch der atomistische Styl gerechtfertigt.

Betrachtet man die Zusammensetzung der 4 typischen Verbindungen HCl, H_2O, H_3N, H_4C, so fällt es auf, dass die 4 mit dem We-

serstoffe verbundenen Elemente Cl, O, N und C sich mit einer sehr ungleichen Anzahl von Wasserstoffatomen, nämlich beziehungsweise mit 1, 2, 3 und 4 Atomen vereinigen. Berechnet man hiernach die Gewichtsmenge eines jeden dieser 4 Elemente, welche sich mit 1 Atom Wasserstoff verbindet, so erhält man für:

Cl	O	N	C
35,5	8	4,65	3

Während also z. B. das Minimalgewicht des Stickstoffs, mit welchem derselbe in eine Verbindung eingeht (ein Molekül bildet) = 14 ist, so ist das Minimalgewicht desselben Körpers, mit welchem er 1 At. Wasserstoff bindet, nur 4,66, oder mit anderen Worten: das atombindende Minimalgewicht des Stickstoffs = $^1/_3$ des molekülbildenden Minimalgewichtes desselben. Beim Sauerstoffe ist das Verhältniss = $^1/_2$, beim Kohlenstoffe = $^1/_3$, während beim Chlor beide Grössen einander gleich sind. Hiernach lassen sich die Elemente nach 2 verschiedenen Richtungen auseinander halten. Man kann

1. für jedes Element diejenige Zahl feststellen, welche dem molekülbildenden Minimalgewichte entspricht; dies sind die bisher für die betr. Elemente festgestellten Atomengewichte, oder wie sie zuerst genannt wurden, Volumengewichte;

2. kann man für jedes Element dasjenige Minimalgewicht feststellen, welches 1 At. Wasserstoff zu binden vermag; dieses letztere Gewicht (das Aequivalentgewicht) wird nach dem Bisherigen entweder gleich dem ersteren sein, oder $^1/_2$, $^1/_3$ oder $^1/_4$ desselben betragen.

Es würde leicht zu unbequemen Verwechslungen führen, wollte man diese beiden Reihen von Gewichten wirklich durch verschiedenartige Symbole ausdrücken; man zieht deshalb vor, beide Werthe in ein einziges Symbol zusammenzufassen, indem man die „atombindende Kraft" eines jeden Elementes durch einen dem Buchstabensymbole desselben angehängten Coefficienten (in römischen Zahlen) ausdrückt. Also:

Cl^{I} O^{II} N^{III} C^{IV}

Unpassender Weise wird die atombindende Kraft der Elemente z. Z. meist Atomigkeit genannt, wonach die Elemente selbst ein-, zwei-, drei-, vieratomig sind. Der Verf. empfiehlt dafür den bisher ebenfalls schon gebrauchten Namen „*Werthigkeit*" oder „*Quantivalenz*", wonach man dann 1-, 2-, 3-, 4-werthige oder uni-, bi-, tri- und quadrivalente Elemente hat.

Hiernach ergiebt sich für die z. Z. bekannten Elemente folgende tabellarische Zusammenstellung der Symbole mit den Coefficienten der Quantivalenz und den Atomgewichten; diese letzteren sind gewählt mit Rücksicht sowohl auf den Isomorphismus, als auch auf die specifische Wärme.

Name	Symbol des Atoms und Werthigkeitscoefficient	Atomgewicht
Wasserstoff (Normalelement)	H	1
Aluminium	Al^{III}	27,5
Antimon	Sb^{III}	122
Arsen	As^{III}	75
Barium	Ba^{II}	139
Beryllium	Be^{III}	14
Blei	Pb^{II}	207
Bor	Bo^{III}	11
Brom	Br^{I}	80
Cadmium	Cd^{II}	112
Cäsium	Cs^{I}	133
Calcium	Ca^{II}	40
Cer	Ce^{II}	92
Chlor	Cl^{I}	35,5
Chrom	Cr^{III}	52,5
Didym	Di^{II}	96
Eisen	Fe^{II}	56
Erbium	E^{II}	112,6
Fluor	F^{I}	19
Gold	Au^{III}	196,7
Iod	I^{I}	127
Iridium	Ir^{IV}	198
Kalium	K^{I}	39
Kobalt	Co^{II}	58,8
Kohlenstoff	C^{IV}	12
Kupfer	Cu^{II}	63,5
Lanthan	La^{II}	92
Lithium	Li^{I}	7
Magnesium	Mg^{II}	24
Mangan	Mn^{II}	53
Molybdän	Mo^{IV}	92
Natrium	Na^{I}	23
Nickel	Ni^{II}	58,8
Niob	Nb^{IV}	97,6
Osmium	Os^{IV}	199
Palladium	Pd^{II}	106,5
Phosphor	P^{III}	31
Platin	Pt^{IV}	197,4
Quecksilber	Hg^{II}	200
Rhodium	Rh^{II}	104
Rubidium	Rb^{I}	85,5
Ruthenium	Ru^{IV}	104
Sauerstoff	O^{II}	16
Schwefel	S^{II}	32
Selen	Se^{II}	79

Name	Symbol des Atoms und Werthigkeitscoefficient	Atomgewicht
Silber	Ag^{I}	108
Silicium	Si^{IV}	28,5
Stickstoff	N^{III}	14
Strontium	Sr^{II}	87,5
Tantal	Ta^{IV}	137,5
Tellur	Te^{II}	128
Thallium	Tl^{I}	204
Thorium	Th^{IV}	231,6
Titan	Ti^{IV}	50
Uran	U^{II}	120
Vanadin	V^{IV}	137
Wasserstoff	H^{I}	1
Wismuth	Bi^{III}	208
Wolfram	W^{IV}	184
Yttrium	Y^{II}	61,7
Zink	Zn^{II}	65
Zinn	Sn^{IV}	118
Zirkon	Zr^{IV}	90

Was die Moleculargewichte der Elemente betrifft, so lässt sich etwas positiv Bestimmtes natürlich nur über diejenigen aussagen, deren Dampfdichte direct bestimmt werden konnte. Giebt man, wie nach dem früher Entwickelten geschehen muss, dem Molekül jedesmal die Grösse von 2 At. H, so finden sich unter den im gasförmigen Zustande erforschten Elementen:

1. zweiatomige normale, d. i. solche, deren Molekül aus 2 At. besteht

$$H_2 \quad Br_2 \quad Cl_2 \quad I_2 \quad O_2 \quad S_2 \quad Se_2 \quad N_2;$$

2. einatomige, d. i. solche, deren Molekül aus 1 At. besteht

$$Cd \quad Hg;$$

3. vieratomige. d. i. solche, deren Molekül aus 4 At. besteht

$$As_4 \quad P_4.$$

Während hiernach Phosphor und Arsen nach der einen Seite hin eine Ausnahme machen, bieten Cadmium und Quecksilber eine solche nach der anderen Seite dar, indem hier, wenn man die eingeführten Begriffe aufrecht erhalten will, nichts Anderes übrig bleibt, als Atomgewicht und Moleculargewicht zu identificiren.

Was die Quantivalenz-Coefficienten betrifft, so werden dieselben wahrscheinlich mit der Zeit mancherlei Aenderungen erfahren müssen, da Gesichtspunkte verschiedener Art dabei in Frage kommen.

Alle bisher betrachteten Verbindungen waren binäre oder Verbindungen erster Ordnung. Die an denselben entwickelten Gesetze gelten aber auch für Verbindungen höherer Ordnung. Der Verf. thut dies dar, indem er zunächst von der Vereinigung des Ammoniaks mit Chlorwasserstoff ausgeht, dann die allmälige Substi-

tution von H in Wasserstoffverbindungen mehrwerthiger Elemente (HHO, HNaO, NaNaO; HHHN, HHNaN, HNaNaN, NaNaNaN), hierauf die Zersetzung von Wasserstoff in Grubengase bespricht, und endlich die Sauerstoffverbindungen des Chlors, des Phosphors und des Schwefels ableitet von HCl, H_2S resp. H_3P:

$HClO$,	$HClO_2$,	$HClO_3$,	$HClO_4$
H_2SO (?)	H_2SO_2 (?)	H_2SO_3	H_2SO_4
H_3PO (?)	H_3PO_2	H_3PO_3	H_3PO_4.

Indem der Verf. zuletzt noch den Methylalkohol H_4CO als ein Oxydationsproduct der vierten typischen Wasserstoffverbindung hinstellt, erschliesst er dadurch dem Leser wie durch ein geöffnetes Thor einen Blick in das reichste und schönste Gebiet der Chemie; ohne jedoch weiter darauf einzugehen, beschliesst er diese „Einleitung", deren Studium nicht nur den angehenden Chemikern leicht und sicher diejenigen Gesichtspunkte eröffet, welche die moderne Chemie als mehr oder weniger maassgebend erkannt hat, sondern auch dem Geübteren ein willkommenes Mittel zur Orientirung über den Werth oder Unwerth einzelner Lehren darzubieten geeignet ist. Bringt auch das Werk nicht eben neue Thatsachen herbei, welche etwa zur Erweiterung und besseren Begründung gewisser in der neuesten Zeit aufgetauchter Hypothesen (Atomigkeit, Molecularvolumen u. s. w.) dienen könnten, so ist doch die ganze Entwickelung, welche nur auf einer sehr beschränkten Zahl sehr einfacher Reactionen fusst, eine so überzeugende und dabei andererseits wieder so maassvolle, dass der Leser zwar von der Berechtigung aller der Neuerungen, welche die älteren Theorien der Chemie beseitigt haben, überzeugt, aber auch wiederum andererseits in der objectiven Werthschätzung dieser Neuerungen keinen Schritt weiter geführt wird, als die Thatsachen selbst gestatten. Wir möchten dies namentlich in Bezug auf die Entwickelung der Hypothese von der Quantivalenz der Elemente behaupten (im Originale S. 181 ff.), wo zwar die unläugbare Thatsache der verschiedenen Atom-bindenden Kraft der Elemente als ein höchst beachtenswerthes Factum, aber keineswegs als etwas mehr, namentlich nicht als Grundlage zur Aufstellung eines neuen Systems der chemischen Verbindungen hingestellt wird, wie dies in neuester Zeit von mancher Seite allerdings geschehen ist. (*A.*)

Ueber Mercaptoglykolsäure und Sulphidiglykolsäure,

von J. Wislicenus.

Durch seine früheren Arbeiten hat der Verf. nachzuweisen gesucht, dass die sogenannten Oxysäuren gleichzeitig auch Alkohole sind (vergl. *Centralbl. 1863. S. 1000*). Ausser dem gewöhnlichen durch Metalle leicht substituirbaren Säurewasserstoff enthalten sie noch ein oder mehrere andere Wasserstoffatome, die durch je ein Atom Sauer-

stoff mit Kohlenwasserstoffradicalen in Verbindung stehen, und sich wie der sog. extraradicale Wasserstoff ächter Alkohole verhalten. Ist diese Ansicht richtig, so müssen diese Alkoholwasserstoffatome wie beim Mercaptan durch Metalle leicht vertretbar werden, sobald der ihre Bildung vermittelnde Sauerstoff durch Schwefel ersetzt wird, und es müssen demnach die Monosulphoglykolsäure (*Centralbl. 1862. S. 961*), die Monosulphoäpfelsäure (*Centralbl. 1864. S. 553*) von Carius, und die Monosulphomilchsäure von Schacht (*Centralbl. 1864. S. 551*) in ihrem Verhalten die Eigenschaft ächter Mercaptane zeigen. Zum Theil ist Letzteres schon durch das Verhalten dieser Sulphosäuren gegen Salpetersäure nachgewiesen, welches durchaus analog mit dem der Mercaptane ist (vergl. *Centralbl. 1862. S. 589 u. 963*). Indess versuchte der Verf. eine weitere Stütze für seine Ansichten in dem Verhalten dieser Sulphosäuren gegen Metalle und namentlich gegen Quecksilber aufzufinden, und hat daher zunächst die Monosulphoglykolsäure — die er *Mercaptoglykolsäure* zu nennen vorschlägt — in dieser Richtung einer ausführlichen Untersuchung unterworfen.

Versetzt man eine Lösung des Aethyläthers der Mercaptoglykolsäure mit einer alkoholischen Sublimatlösung, so entsteht sofort ein weisser Niederschlag, der Anfangs wieder verschwindet, bei weiterem Zusatze von Sublimatlösung aber bleibend wird und sich allmälig zu einer dichteren krystallinischen Masse zusammenzieht. Dieselbe löst sich, zwar schwer, in kochendem Alkohol und erscheint beim Erkalten in prachtvollen, seidenglänzenden glatten Nadeln wieder. Die Formel dieser Verbindung ist $C_4H_7HgClSO_2$ und sie ist als Analogon des von Debus entdeckten Chlorhydrargoäthylmercaptans $\left.\begin{matrix}HgCl\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S$ als *Aethyl-Chlorhydrargomercaptoglykolat*

$$\left.\begin{matrix}HgCl\\CH_2\\CO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S\\O\end{matrix}$$

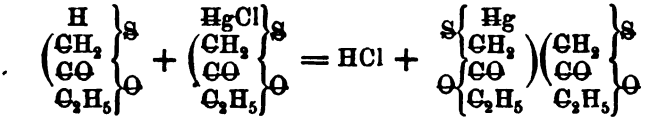
aufzufassen.

Uebergiesst man diesen Körper mit einer alkoholischen Lösung von einem Molekül Aethylmercaptoglykolat, so löst er sich, namentlich beim Erwärmen, leicht auf, und beim Erkalten scheiden sich lange, haardünne biegsame Krystalle aus, die in Alkohol sehr leicht löslich sind. Die empirische Formel derselben ist $C_8H_{14}HgS_2O_4$, sie sind also *Diäthylhydrargodimercaptoglykolat*:

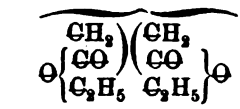
$$S\left\{\begin{matrix}Hg\\CH_2\\CO\\C_2H_5\end{matrix}\right)\left(\begin{matrix}CH_2\\CO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S\\O\end{matrix}$$

entsprechend dem Mercaptan $\left.\begin{matrix}Hg\\2C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2$

Dieser Körper schmilzt bei 56,5° und wird durch Schwefelwasserstoff leicht unter Abscheidung von HgS zu Mercaptoglykolsäureäther zersetzt. Seine Entstehung erfolgt nach der Gleichung:

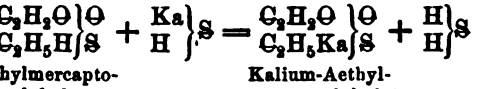


Zur Darstellung des Mercaptoglykolsäureäthers liess der Verf. Aethylmonochloracetat auf eine alkoholische Lösung von Kaliumsulphhydrat einwirken, schied nach beendigter Reaction das ätherische Product durch Wasser ab, löste es von Neuem in Alkohol und fällte mit alkoholischer Sublimatlösung das Aethyl-Chlorhydrargomercaptoglykolat aus. Die Ausbeute an diesem Körper war öfters sehr gering, in solchen Fällen liess das alkoholische Filtrat mit Wasser versetzt ein gelbes stinkendes Oel fallen, aus welchem sich durch fractionirte Destillation ein constant bei 267—268° siedendes gelbliches Oel von unangenehmem Geruche isoliren liess. Dieser Körper besitzt die Zusammensetzung $C_8H_{14}SO_4$ und ist der Diäthyläther der zweibasischen Sulphidiglykolsäure



Dieser Aether giebt mit alkoholischer Kalilösung das in langen dünnen Nadeln krystallisirende *Dikalium-Sulphiglykolat* $C_4H_4Ka_2SO_4 + H_2O$, dessen Lösung durch Barium-, Calcium- oder Magnesiumsalze nicht, wohl aber durch Bleiacetat und Silbernitrat weiss gefällt wird. Das Silbersalz besitzt die Formel $C_4H_4Ag_2SO_4$, aus dem Bleisalze erhält man durch Schwefelwasserstoff die *Sulphidiglykolsäure* $C_4H_6SO_4$ in blättrigen, leicht löslichen, stark sauren Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 126° liegt.

Der Vorgang bei der erwähnten Bildung des Diäthyl-Sulphidiglykolats ist folgender: Aethylmercaptoglykolat giebt mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulphhydrat unter Schwefelwasserstoffentwickelung Aethyl-Kaliummercaptoglykolat, aus welchem Aethylmonochloracetat Kaliumchlorür abscheidet, indem gleichzeitig der Aether der Sulphidiglykolsäure entsteht. Folgende Gleichungen versinnlichen diese Reaction *



Aethylmercaptoglykolat — Kalium-Aethylmercaptoglykolat

* Der Kürze wegen sind die Gleichungen nicht mit den ausführlicheren Formeln des Verfassers, sondern mit den gewöhnlicheren einfacheren geschrieben.
Der Ber

$$\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\C_2H_5Ka\end{matrix}\right\}O\,S + \left.\begin{matrix}C_2H_2ClO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O = KaCl + C_4H_4(C_2H_5)_2SO_4$$

Aethylmonochloracetat — Sulphidiglykolsäureäther

Weitere Mittheilungen stellt der Verf. in Aussicht. (*Zeitschrift f. Chem. Neue Folge. Bd. 1. Heft 19 u. 20. S. 621.*)

Ueber das Verhalten der gebräuchlichsten Mittel zum Trocknen der Gase gegen feuchte, trockne und kohlensäurehaltige Luft,

von R. Fresenius.

Saugt man mittels eines Aspirators feuchte kohlensäurefreie Luft durch vier U-förmige Röhren, deren drei vorderste mit gewöhnlichem durch Abdampfen und scharfes Trocknen erhaltenen bröcklichen Chlorcalcium, und deren hinterste mit Glasstückchen angefüllt ist, die mit reiner conc. Schwefelsäure benetzt sind, so erhält man bei 22°, nachdem 10 Liter Luft im langsamen Strome durch den Apparat gesaugt sind, folgende Gewichtszunahmen der gewogenen Röhren, welche 12 Ctm. Schenkellänge und 12 Mm. im Lichten hatten:

Bei dem	1. Chlorcalciumrohre	0,1773 Grm.
- -	2. -	0,0029 -
- -	3. -	0,0000 -
- -	Schwefelsäurerohre	0,0068 -

Derartiges Chlorcalcium (dasselbe enthielt 21 p. c. Wasser) kann also feuchter Luft die Feuchtigkeit nicht vollständig entziehen. Durch solches Chlorcalcium getrocknete Luft giebt an Schwefelsäure noch Feuchtigkeit ab.

Wiederholt man denselben Versuch, mit dem Unterschiede, dass man die Röhren mit geschmolzenem, noch heissem Calcium füllt, so erhält man bei 22,5° unter sonst gleichen Bedingungen folgende Gewichtszunahmen:

Bei dem	1. Chlorcalciumrohre	0,1815 Grm.
- -	2. -	0,0006 -
- -	3. -	0,0000 -
- -	Schwefelsäurerohre	0,0097 -

Geschmolzenes Chlorcalcium wirkt demnach rascher, als bröckliches, aber auch nicht ganz vollständig, wie aus der Zunahme des Schwefelsäurerohrs hervorgeht.

In der dritten Versuchsreihe ersetzte der Verf. das Chlorcalcium durch frisch gebrannten, in kleine Stücke zerschlagenen Kalk, den er noch heiss einfüllte. Versuchstemperatur 24°. Die Gewichtszunahme betrug:

Bei dem 1. Kalkrohre	0,1393	Grm.
- - 2. -	0,0236	-
- - 3. -	0,0067	-
- - Schwefelsäurerohre	0,0181	-

Getrockneter Kalk wirkt also viel langsamer und unvollständiger, als Chlorcalcium.

Bei einem weiteren Versuche wurden die drei bisher mit Chlorcalcium oder mit Kalk gefüllten Röhren mit Bimssteinstücken gefüllt, die mit entwässertem Kupfervitriol imprägnirt waren. Letzteres wurde dadurch erreicht, dass man die Bimssteinstückchen mit einer überschüssigen concentrirten Kupfervitriollösung bis zum Austreiben der Luft kochte, dann trocknete und bis zur Entwässerung des Kupfervitriols kochte. Die Gewichtszunahme bei 25° betrug:

Bei dem 1. Kupferrohre	0,1881	Grm.
- - 2. -	0,0037	-
- - 3. -	0,0026	-
- - Schwefelsäurerohre	0,0137	-

Vergleicht man diese Resultate mit den vorigen, so findet man, dass entwässerter Kupfervitriol seiner Wirkung nach zwischen gebranntem Kalke und Chlorcalcium steht.

Schliesslich wurde der Apparat dahin abgeändert, dass die drei ersten Röhren mit Glasstückchen gefüllt wurden, die mit 3 C.-C. conc. Schwefelsäure befeuchtet waren, und dass an Stelle des vierten Rohres ein kleines mit wasserfreier Phosphorsäure angefülltes Röhrchen eingeführt wurde. Im Uebrigen waren die Bedingungen dieselben. Die Gewichtszunahme bei 19° betrug bei 2 Versuchen:

	I.		II.	
Bei dem 1. Schwefelsäurerohre	0,1711	Grm.	0,1790	Grm.
- - 2. -	0,0000	-	0,0000	-
- - 3. -	0,0000	-	0,0000	-
- - Phosphorsäurerohre	0,0023	-	0,0023	-

Concentrirte Schwefelsäure wirkt also doch nicht so vollständig, dass die damit getrocknete Luft nicht noch sehr geringe Mengen Wasser an Phosphorsäure abgäbe.

Die angestellten Versuche lassen die geprüften Substanzen in Bezug auf ihre wasseranziehende Kraft in folgende Reihe ordnen, in welcher jede folgende Substanz die vorhergehende übertrifft:

Gebrannter Kalk
Entwässerter Kupfervitriol
Chlorcalcium (bröckliches oder geschmolzenes)
Concentrirte Schwefelsäure
Wasserfreie Phosphorsäure.

Es war nun von Interesse zu untersuchen, ob auch durch eine kräftiger wirkende Substanz getrocknete Luft einer weniger kräftig wirkenden aufgenommenes Wasser zu entziehen vermöge. Zu diesem

Zwecke drückte der Verf. mit Hülfe eines Gasometers Luft in langsamem Strome durch ein conc. Schwefelsäure enthaltendes Kochfläschchen (1) und durch ein U-förmiges Rohr (2), welches mit conc. Schwefelsäure befeuchtete Glasstückchen enthielt. Die so durch Schwefelsäure vorgetrocknete Luft gelangte in die mit wasserfreier Phosphorsäure gefüllte Röhre (3), strich dann durch das gewogene Rohr (4), welches mit conc. Schwefelsäure getränkte Glasstückchen enthielt und gelangte endlich durch die conc. Schwefelsäure enthaltende kleine Kochflasche (5) ins Freie.

Nachdem 4 Liter Luft von 20° den Apparat passirt hatten, fand sich, dass das gewogene Schwefelsäurerohr (5) sein Gewicht nicht verändert hatte. Somit entzieht durch Phosphorsäure getrocknete Luft conc. Schwefelsäure keine wahrnehmbaren Mengen von Wasser.

Es wurde nun der Versuch dahin abgeändert, dass man Luft, die durch drei Schwefelsäureröhren soweit als möglich getrocknet war, schliesslich durch ein Rohr gehen liess, das geschmolzenes, aber schon mehrmals gebrauchtes Chlorcalcium enthielt, und endlich durch ein gleiches Rohr, das mit bröcklichem Chlorcalcium von 21 p. c. Wassergehalt angefüllt war. Nachdem 7 Liter Luft von 20° hindurchgegangen waren, hatte das erste Chlorcalciumrohr 0,0019, das dahinter befindliche mit bröcklichem Chlorcalcium angefüllte Rohr 0,0009 Grm. verloren. Es ergiebt sich daraus, dass Chlorcalcium, welches überhaupt Wasser enthält, an Luft, welche durch conc. Schwefelsäure getrocknet worden war, eine freilich nur sehr geringe Menge Wasser abgiebt.

Da Hlasiwetz (*Centralbl. 1856. S. 517*) angegeben hat, dass conc. Schwefelsäure Kohlensäure in ziemlich erheblichem Maasse (7—10 p. c.) absorbire, so hielt es der Verf. für passend, auch in Betreff des Verhaltens dieses zur Wasserabsorption dienenden Mittels gegen trockne kohlensäurehaltige Luft einige Versuche anzustellen. Er liess daher mittels eines Gasometers ein Gemenge von 2 Raumtheilen Luft und 1 Raumtheil Kohlensäure durch folgende Apparate passiren: 1. ein mit bröcklichem Chlorcalcium gefülltes Rohr, 2. ein mit geschmolzenem Chlorcalcium gefülltes Rohr, 3., 4. und 5. mit durch conc. Schwefelsäure benetzten Glasstückchen gefüllte Röhren, von denen 5 gewogen war, und 6. ein mit conc. Schwefelsäure halb gefülltes Kochfläschchen, das dem Rohre 5 zum Schutze diente. Nachdem bei 19° 4 Liter Luft des Gasgemenges durch den Apparat gegangen waren, wurde der Gasomer entfernt und mittels eines Aspirators einige Liter Luft durchgesogen, dann das Rohr 5 wieder gewogen. Es hatte sein Gewicht nicht verändert, somit also unter den Umständen, welche bei Elementaranalysen organischer Körper obwalten, Kohlensäure nicht bleibend zurückgehalten.

Gleiche Resultate ergaben Versuche, bei denen in denselben Apparaten und auf dieselbe Weise geschmolzenes Chlorcalcium und entwässerter Kupfervitriol geprüft wurde. Weder die eine noch die andere dieser Substanzen behalten Kohlensäure zurück.

Aus diesen Versuchen folgen beispielsweise folgende Regeln für

die Praxis: Führt man Wasserstoffbestimmungen in der Art aus, dass man die wasserhaltige Substanz in einem trocknen Luftstrome glüht und das Wasser auffängt, so muss das die Luft trocknende Absorptionsmittel dasselbe sein, wie das, welches zur Aufnahme des ausgetriebenen Wassers bestimmt ist. Nimmt man z. B. Chlorcalcium, so tritt die Luft so zu sagen chlorcalciumtrocken ein, und wird wieder chlorcalciumtrocken entweichen, wenn das absorbirende Mittel gleichfalls Chlorcalcium ist. Besteht letzteres jedoch aus Schwefelsäure, so tritt die Luft schwefelsäuretrocken aus, und man wird ein zu hohes Resultat erhalten, da die Schwefelsäure auch die durch das Chlorcalciumrohr hindurchgegangene Feuchtigkeit noch zurückhalten wird. Umgekehrt, wendet man als Mittel zum Trocknen Schwefelsäure und als Absorptionsmittel Chlorcalcium an, so wird man ein zu niedriges Resultat erhalten, da die Luft zwar schwefelsäuretrocken eintritt, aber chlorcalciumtrocken austritt, d. h. nicht so vollkommen getrocknet, wie bei ihrem Eintritte in den Apparat. Ganz dasselbe ist auch bei den Apparaten zur Elementaranalyse organischer Körper zu beachten, welche mit Hülfe eines getrockneten Sauerstoff- oder Luftstromes ausgeführt werden.

Bei allen Methoden, bei welchen ein Körper, in der Regel Kohlensäure, aus der Gewichtsabnahme eines Apparates bestimmt wird, wende man zum Zurückhalten der Feuchtigkeit das beste Austrocknungsmittel, die Schwefelsäure, an (weil die Beschaffung grösserer Mengen wasserfreier Phosphorsäure schwierig und auch der Unterschied in der Absorptionsfähigkeit beider Substanzen nicht erheblich ist). Chlorcalcium ergiebt ein zu hohes Resultat, weil es eine geringe Menge von Feuchtigkeit mit entweichen lässt.

Bei der Methode der Kohlensäurebestimmung, bei welcher das getrocknete Gas in Natronkalkröhren aufgefangen wird, muss, da die Natronkalkröhren am Ende Chlorcalcium enthalten, das Trocknen der kohlensäurehaltigen Luft durch Chlorcalcium und entwässerten Kupfervitriol (der dem Chlorcalcium fast gleichwerthig ist), aber nicht durch Schwefelsäure geschehen, weil man sonst einen geringen Verlust erleidet, denn schwefelsäuretrockne Luft wird aus dem Chlorcalcium eine geringe Menge Feuchtigkeit entführen. (*Zeitschr. f. analyt. Chemie. 4. Jahrg. 2. Heft. S. 177.*)

Litterarische Neuigkeiten.

Arznei-Taxe, Königlich Preussische, für 1866. Berlin, Gaertner. 1866. gr. 8. (64 S.) $^1/_3$ Thlr.

Bericht über die neuesten Fortschritte in der chemischen und physikalischen Technik. Herausgegeben von dem technischen Vereine zu Carlsruhe. 1865. 1. Halbjahr. Carlsruhe, Müller. 1865. gr. 8. (VIII, 212 S.) 24 Gr.

Boboeuf, P. A. F., Mémoire adressé à l'Académie des sciences sur l'acide phénique. Paris, l'auteur. 1865. 8. (95 S.)

Cassaignes, Victor, Les eaux de Marseille, de Nice, de Nîmes, etc., et en général les eaux souterraines naturellement filtrées contenues dans les graviers qui bordent les rivières. Marseille, Camoin. 1865. 8. (64 S.) 1 fr. 50 ct.

Cornelius, C. S., Grundzüge einer Molecularphysik. Mit 10 (eingedr.) Holzschnitten. Halle, Schmidt. 1866. gr. 8. (XII, 144 S.) 1 Thlr.

Focillon, Ad., et M. **Privat-Deschanel**, Cours élémentaire de chimie, rédigé conformément aux programmes des lycées et aux programmes pour les examens du baccalauréat ès sciences et du baccalauréat ès lettres. 2. partie. Métallurgie et chimie organique par M. Privat-Deschanel. Paris, Delagrave & Co. 1865. gr. 18. (150 S.)

Gräger, N., Die Massanalyse. Ein Handbuch für Chemiker, mit Berücksichtigung der Medicin, Pharmacie, Technologie, Agricultur und Hüttenkunde. Mit 3 (lith.) Tafeln (in qu. gr. Fol.) enthaltend 41 Abbildungen. Weimar, Voigt. 1866. gr. 8. (VIII, 158 S.) $1^1/_4$ Thlr.

Guettier, A., Guide pratique des alliages métalliques. Paris, E. Lacroix. 1865. gr. 18. (347 S.) 3 fr.

Günther, August L., Hilfstafeln zur Berechnung des Nährstoffgehaltes absoluter Gewichtsmengen der einzelnen Futtermittel bei Aufstellung von Futterrationen nach Grouven's Normen nebst einer Reihe kompleter Futterrationen. Mit einem Vorworte von H. Grouven. Prag, Rziwnatz. 1865. 8. (X, 112 S.) $^2/_3$ Thlr.

Hofmann, August Wilhelm, Einleitung in die moderne Chemie. Nach einer Reihe von Vorträgen gehalten in dem Royal College of chemistry zu London. Braunschweig, Vieweg & Sohn. 1866. gr. 8. (XVI, 157 S. mit eingedr. Holzschnitten.) $1^1/_3$ Thlr.

Im Thurn, J. Heinrich, Das landwirthschaftliche Düngerwesen nach C. J. A. Mathieu de Dombasle's Schriften; eigenen Erfahrungen in der Schweiz und im Auslande; dem A. Ronna'schen Berichte über Superphosphate in England; nebst einer kurzen Agricultur-Chemie von J. A. Barral. Frauenfeld, Huber. 1866. gr. 8. (XII, 220 S.) $^3/_4$ Thlr.

Jordan, August, Das Anilin und die Anilin-Farben. Bericht über die neueren und vortheilhafteren Darstellungsmethoden, nebst Angabe, wie die Anilinfarben in der Seiden-, Wollen-, Baumwollen- und Leinenfärberei, im sogenannten Zeugdruck, in der Oelmalerei etc. am zweckmässigsten anzuwenden sind. Für Chemiker, Techniker, Fabrikanten etc. Mit 1 (lithogr.) Tafel Abbildungen. Weimar, Voigt. 1866. 8. (X, 230 S.) $^3/_4$ Thlr.

Isidore, I., Etudes sur le sang de rate des animaux d'espèces ovine et porcine. Paris, Goin. 1865. gr. 18. (68 S.)

Kalender, Pharmaceutischer, für Nord-Deutschland auf das Jahr 1866. Mit Notizkalender zum täglichen Gebrauch nebst Hilfsmitteln für die pharmaceutische Praxis. Mit einer Beilage. Pharmaceutisches Jahrbuch. 6. Jahrgang. Berlin, J. Springer. 1866. 16. (X, 275 S.) $^5/_6$ Thlr.

Krieg, Ludwig, Theorie und practische Anwendung von Anilin in der Färberei und Druckerei nebst Bemerkungen über Anilin-Surrogate. 3. umgearbeitete und vermehrte Auflage. Nach dem Tode des Verfassers bis auf die jüngste Zeit vermehrt, bearbeitet und herausgegeben von Theodor Oppler. Mit 1 lithographirten Tafel (in 4.) Berlin, J. Springer. 1866. gr. 8. (XL, 385 S.) 3 Thlr.

Liebermann, Carl, De Allyleno atque nonnullis, quae inde proficiscuntur, connubiis. Dissertatio inauguralis chemica. Berolini, 1865. gr. 8. (47 S.) (Calvary & Co.) $^1/_3$ Thlr.

Maigne, W., Nouveau manuel complet des conserves alimentaires. Paris, Roret. 1865. 18. (VI, 426 S.) 3 fr. 50 ct.

Mélanges physiques et chimiques tirés du Bulletin de l'Académie Impériale des sciences de St. Pétersbourg. Tome V. Livraisons 2—4. Avec 4 planches. St. Pétersbourg, 1865. Eggers et Cie. Riga, S. Schmidt. Leipzig, L. Voss. gr. 8. (S. 121—475 mit eingedr. Holzschnitten, 3 lith. Tafeln in qu. Fol., gr. 4. u. Fol. u. 1 lith. Karte in qu. Fol.) 2.: $^5/_6$ Thlr. 3. 4.: $^2/_3$ Thlr.

Moleschott, Jac., La circulation de la vie, lettres sur la physiologie, en réponse aux Lettres sur la chimie, de Liebig. Traduit de l'allemand, avec autorisation de

l'auteur, par E. Cazelles. 2 vol. Paris, Germer Baillière. 1865. gr. 18. (XXVIII, 442 S.) 5 fr.

Noback, Victor, Böhmens Graphit. Eine Skizze über dessen geognostisches Vorkommen und Bedeutung als Handelsartikel. Prag, Satow in Comm. 1865. gr. 8. (18 S.) 4 Gr.

Papillon, Fernand, Introduction à l'étude de la philosophie chimique. Ouvrage dans lequel les rapports de la chimie et de la biologie sont établis conformément aux principes de la méthode positive. Paris, Germer Baillière; Gauthier-Villars. 1865. 4. (19 S.)

Paton, C., La pharmacie et ses sauveurs, étude précédée d'une notice sur la pharmacie, ce qu'elle a été, suivie d'appréciations sur les causes qui nuisent à la pharmacie, et d'un exposé des moyens d'y remedier. Caen, Alliot. Paris, l'auteur. 1865. 8. (208 S.)

Reis, Paul, Erster Unterricht in der Chemie vereinigt mit der Mineralogie. Mainz, Faber. 1866. gr. 8. (VIII, 168 S.) 16 Gr.

Sava, ..., Epilogo geogenico di storia chimica della terra in occasione a fissar l'origine dell' acido cloroidico emanato dal vulcani. Prato, 1865. 8. 1 L. 50 ct.

Selmi, Antonio, Dei terreni coltivabili, loro formazione, composizione e modo di conoscere le proprietà fisiche e chimiche per dedurne il grado di fertilità. Lezioni di agronomia. Torino, 1865. 16. 2 Lire.

Slawik, August, Zuckerfabrikant und Rübencultivateur. Ein Beitrag zur Bodenerschöpfungs-Lehre. Prag, Reichenecker. 1866. gr. 8. (VI, 63 S.) 1/3 Thlr.

Taschen-Kalender, Pharmaceutischer, für 1866. Herausgegeben von Franz Klinger. 3. Jahrgang. Wien, Tendler & Co. 16. (IV, 286 S.) 28 Gr.

Thon, Fr., v. Liebig's Boden-Verarmung und die Latrinenfrage. Göttingen, Wigand. 1866. 8. (VI, 82 S.) 1/3 Thlr.

Vogel, Maximilian, Die Entwicklung der Anilin-Industrie. Die Anilinfarben, ihre Entstehung, Herstellung und technische Verwendung. Gemeinfasslich dargestellt. Leipzig, Spamer. 1866. gr. 8. (VIII, 160 S.) 2/3 Thlr.

Will, Heinrich, Anleitung zur chemischen Analyse zum Gebrauche im chemischen Laboratorium zu Giessen. 7. Auflage. Heidelberg u. Leipzig, C. F. Winter. 1866. 8. (XIV, 378 S.) 1 Thlr. 12 Gr.

——— Tafeln zur qualitativen chemischen Analyse. 7. Auflage. Heidelberg u. Leipzig, C. F. Winter. 1865. br. 8. (III S. mit 11 Tabellen in qu. 4.) 16 Gr.

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

ANZEIGER.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch Leopold Voss in Leipzig zu beziehen.

In der **C. F. Winter**'schen Verlagshandlung in Leipzig und Heidelberg ist soeben erschienen und durch alle Buchhandlungen zu beziehen:

Will, Dr. **H.**, Professor in Giessen, **Anleitung zur chemischen Analyse** zum Gebrauche **im chemischen Laboratorium in Giessen.** Siebente Auflage. 8. geh. 1 Thlr. 12 Ngr.

——— **Tafeln zur qualitativen chemischen Analyse.** Siebente Auflage. 8. cartonnirt 16 Ngr.

Bei **Adalbert Rente** in **Göttingen** ist soeben erschienen und in allen Buchhandlungen vorräthig:

Lantzius-Beninga, S., Die unterscheidenden Merkmale der deutschen Pflanzen-Familien und Geschlechter. 1. Abth. Mit Abbildungen auf 21 lith. Tafeln.

Preis 2 Thlr. 20 Ngr.

Da in dem obigen Werke die unterscheidenden Kennzeichen der deutschen Pflanzen-Familien und Geschlechter möglichst scharf begrenzt und allgemein verständlich dargestellt und zugleich durch die beigegebenen Abbildungen auch den Augen zur lebendigen Anschauung gebracht sind, so glauben wir dasselbe nicht allein den Anfängern und Freunden des Studiums der einheimischen Pflanzenwelt und somit der Pflanzenkunde überhaupt, sondern auch den Lehrern dieser Wissenschaft mit Recht empfehlen zu dürfen.

Den Anfängern wird dasselbe als Anleitung zum Studium und als Richtschnur für eigene Untersuchungen dienlich sein, es wird ihnen möglich machen, die aus anderen Werken oft nur mit Mühe zu erlernenden wesentlichen Merkmale leicht und klar zu erkennen und zu übersehen, und es ihnen zugleich erleichtern, das Wichtigste hiervon ihrem Gedächtnisse einzuprägen. Den Lehrern wird dasselbe zur Unterstützung ihres Gedächtnisses und zugleich durch die beigegebenen Abbildungen zur Erläuterung ihres Unterrichtes von Nutzen sein.

Wir glauben noch darauf aufmerksam machen zu müssen, dass der Verfasser sämmtliche Abbildungen selbst und zwar fast alle unmittelbar nach der Natur auf den Stein gezeichnet hat, wodurch die Naturtreue und Richtigkeit derselben wohl mit Recht als verbürgt angesehen werden kann, und dass derselbe ferner im Texte alle schwer verständlichen Kunstausdrücke vermieden und durch allgemein verständliche deutsche Ausdrücke ersetzt hat, um die Wissenschaft auch denen zugänglich zu machen, welche keine Gelegenheit hatten, sich eingehend mit dem Studium der alten Sprachen zu beschäftigen.

Anzeige über Apothekeneinrichtungen.

Um den Herren Pharmaceuten der Zollvereinsstaaten, welche Apotheken neu einrichten oder schon bestehende renoviren wollen, den Bezug von hier aus (bis zum Anschluss) zu erleichtern, bin ich bereit, bei vollständigen Einrichtungen in Glas-, Porcellan- und Holzgefässen die Versteuerung selbst zu übernehmen, und zwar gegen Vergütung von 2 Ngr. = 10 Kr. ö. W. per Stück Glasgefäss; $2^1/_2$ Ngr. = $12^1/_2$ Kr. ö. W. per Stück Porcellanbüchse und $^1/_4$ Ngr. = $1^1/_2$ Kr. ö. W. per Stück Holzbüchse, nebst der frachtfreien Lieferung zu Wasser nach: Altona, Berlin, Dessau, Dresden, Hamburg, Harburg, Kiel, Lauenburg, Leipzig, Lübeck, Lüneburg, Magdeburg, Riesa, Schwerin, Stettin, Torgau, Wismar, Wittenberge.

Hiernach kann sich ein Jeder der P. P. Herren Apotheker eine sichere Berechnung machen und versichert sein, nicht nur eine durchaus gleichförmige und correcte Schrift auf allen Standgefässen zu finden, sondern man wird auch gegen andere Bezugsquellen bei Glas- wenigstens ein Drittheil, bei Porcellan- und Holzbüchsen ein Fünftheil an Anschaffungskosten ersparen.

Der Ruf, den das böhmische bleifreie Glas besitzt, und die bedeutende Erweiterung meines, von meinem Vater unter der Firma **Wenzel Batka** zuerst in's Leben gerufenen Apothekeneinrichtungsgeschäfte, gewähren mir die Beruhigung, in Bezug der Billigkeit, geschmackvollen Ausstattung, Solidität und Einfachheit, sowie der schnellen Ausführung jeder billigen Anforderung gerecht werden zu können. Vollständige Prospecte über Apothekeneinrichtungen und chemische Geräthschaften werden auf Verlangen gratis per Kreuzband versendet.

Franz Batka in Prag, Böhmen.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 14. Neue Folge. 11. Jahrg. **4. April 1866.**

Inhalt. Ueber das Mucin, besonders der Weinbergschnecke, von E. EICHWALD. — Ueber das Verhalten des Gypses in Wasser bei höheren Temperaturen und die Darstellung von Anhydrit auf nassem Wege, von HOPPE-SEYLER. — Ueber die Umwandlung der Pikrinsäure in Pikraminsäure und über die Nachweisung des Traubenzuckers, von C. D. BRAUN. — Ueber die Tricarballylsäure, von MAXWELL SIMPSON. — Maassanalytische Bestimmung des Schwefelarsen, von Dr. GRÄGER. — Zur Bestimmung von Blei und Zink als Schwefelmetalle, von Dr. ALEX. CLASSEN. — Bemerkungen über das atmosphärische Ozon, von AUG. HOUZEAU. — Zur volumetrischen Bestimmung des Bleis und Zinns, von Dr. GRÄGER. — Beitrag zur Kenntniss der Schwefelcyanmetalle, von W. L. CLASEN. — Notiz über die Darstellung des Phenylalkohols, von HUGO MÖLLER. — Ueber den Wassergehalt des Goldoxydhydrates, von C. WITTSTEIN. — Ueber die Klärung schlammiger Wässer durch Alaun, von JEUNET. — Ueber ein neues Salz von Leopoldshall bei Stassfurth, von C. ZINKEN. — Ueber die Verbindung des Weingeistes mit Wasser, von MENDELEJEFF.

Ueber das Mucin, besonders der Weinbergschnecke,

von E. EICHWALD.

Die Unsicherheiten, welche trotz verschiedener Untersuchungen über die Hauptbestandtheile des thierischen Schleims herrschen, sind besonders für Diejenigen empfindlich, die in den Fall kommen, eine aus irgend einem thierischen Gewebe dargestellte Substanz mit dem Schleimstoffe zu vergleichen, um sie entweder mit demselben zu vereinigen, oder davon zu trennen. So musste ROLLET z. B., als es ihm zuerst gelang Mucin aus Sehnen zu extrahiren (*Centralbl. 1858. S. 773*), über die Natur des erhaltenen Körpers vollkommen in Zweifel bleiben, und in eine ähnliche Verlegenheit gerieth der Verf., als er in dem flüssigen Inhalte von Colloidsäcken (aus Eierstockcystoïden und Blasenkröpfen) einen Stoff weit verbreitet fand, der einerseits mit der von SCHERER vom Schleimstoffe gegebenen Charakteristik übereinstimmte, andererseits aber sich von dem Rollet'schen Körper in keiner Weise unterschied. Auch aus anderen schleimigen Flüssigkeiten (z. B. pneumonischem Auswurfe und dem Inhalte verschiedener Retentionscysten).

sowie aus verschiedenen normalen und pathologischen Geweben (Lymphdrüsen, Schilddrüsen und Speicheldrüsen — Sarkone und Fibroide) konnte der Verf. nach der Rollet'schen Untersuchungsmethode ganz analoge Präparate darstellen, und sich von der weiten Verbreitung des Mucins in thierischen Gebilden überzeugen.

Zur Darstellung des Mucins benutzte der Verf. Weinbergsschnecken, die er mit Kalkwasser zu extrahiren versuchte, indess mit ungünstigem Erfolge, da die nach einigen Stunden abfiltrirte, alkalisch reagirende Lösung nur Albumin oder einen sich ähnlich verhaltenden Stoff, aber keine nachweisbaren Mengen von Schleimstoff aufgenommen hatte. Einen besseren Erfolg erzielte folgendes Verfahren: Die von der Schale befreiten, in kleine Stücke zerschnittenen Thiere werden mit gereinigtem Sande zu einem dicken Brei zerrieben. Dieser wird mit Wasser tüchtig ausgekocht und die heisse Flüssigkeit abfiltrirt. Das dickliche, schmutzigbraune, neutral reagirende Filtrat enthielt gar kein Eiweiss, aber sehr viel Mucin und ziemlich viel Eiweisspepton. Man versetzt die Flüssigkeit mit überschüssiger Essigsäure, lässt sie einige Stunden stehen, wobei sich der Schleimstoff als schmutziggrauer, flockiger Niederschlag absetzt, entfernt die Flüssigkeit schliesslich vom Niederschlage und reinigt denselben endlich durch Anrühren und Auswaschen mit essigsäurehaltigem Wasser, bis die durchfliessende Flüssigkeit nicht mehr durch Tannin getrübt wird, und nach diesem Zeitpunkte durch Auswaschen mit reinem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction. Man lässt nun den Rückstand mit einer überschüssigen, aber ziemlich verdünnten Lösung von Kalk zusammen in einem geschlossenen Gefässe über Nacht stehen, wodurch das Mucin allmälig in Lösung geht, filtrirt sodann und fällt das Filtrat abermals mit concentrirter Essigsäure, von der man einen bedeutenden Ueberschuss zusetzen muss, damit der Stoff in zarten häutigen Flocken niederfällt, die sich leicht und vollständig filtriren lassen. Je verdünnter die Mucinlösung war, um so feiner sind die sich ausscheidenden Flocken, und um so leichter lassen sie sich mit essigsäurehaltigem Wasser auswaschen. Bei der schliesslichen Entfernung der Essigsäure mit reinem Wasser darf man nicht zu lange auswaschen, weil sonst das Mucin allmälig aufquillt und das Wasser trübe durch das Filtrum läuft. Man hört dann sofort auf, giesst etwas Alkohol auf das Filter, wodurch sich der Stoff wieder zusammenzieht, nimmt letzteren mit weingeisthaltigem Wasser von den Filtern herunter und hebt ihn unter starkem Alkohol auf.

Die Darstellung des Mucins aus natürlich vorkommenden schleimigen Flüssigkeiten geschieht nach denselben Principien, indem man die nöthigenfalls durch Verdünnen mit Wasser erhaltenen dünnen leicht beweglichen Flüssigkeiten mit concentrirter Essigsäure versetzt und sie einige Zeit lang gelinde bis auf 40° erwärmt. Den hierdurch erhaltenen Niederschlag reinigt man von der ziemlich bedeutenden Menge von Eiweissstoffen, die er öfters enthält, durch Waschen mit essigsäurehaltigem Wasser, bis das Filtrat nicht mehr durch Ferrocyankalium noch durch Tannin getrübt wird, und löst dann nochmals in

verdünntem überschüssigen Kalkwasser. Eine besondere Schwierigkeit bieten hierbei kleinere Formelemente (besonders freie Zellenkerne und pyoïde Körper), die öfters mit durch das Filtrum gehen und das Filtrat trüben. In solchen Fällen bleibt weiter nichts übrig, als abzuwarten, bis die Formelemente sich zu Boden gesenkt haben, und die darüberstehende ganz klare Flüssigkeit darauf zu decantiren.

Will man Mucin aus den Geweben höherer Thiere darstellen, so reinigt man erstere in der von Rollet angegebenen Weise, zerschneidet in feine Stücken und zieht wiederholt mit warmem Wasser aus, bis die Flüssigkeit, die man zwischen Leinwand auspresst, nicht mehr durch Essigsäure und Ferrocyankalium gefällt wird. Dann werden die Gewebsstücke mit Kalkwasser mehrmals erschöpft und die Flüssigkeit durch Essigsäure gefällt. Rollet empfiehlt zu diesem Zwecke nur verdünnte Essigsäure (vergl. *Centralbl. 1860. S. 403*), während der Verf. gerade im Gegentheile fand, dass der Stoff durch zu wenig oder zu verdünnte Essigsäure leicht durch selbst dickes Filtrirpapier mit hindurchgenommen wird, weil er blos durch concentrirte Säure vollständig und in Gestalt eines flockigen, leicht filtrirbaren Niederschlags gefällt wird. Ausserdem bringt die Anwendung von verdünnter Essigsäure noch den Nachtheil mit sich, dass in diesem Falle leicht etwas Eiweiss mit dem Mucin niederfällt, das man durch die vorgängige Bearbeitung der Gewebe durch Wasser doch nicht ganz hat entfernen können.

Der einzige Unterschied, den der Verf. zwischen dem Schneckenschleimstoffe und dem aus den Geweben des Menschen oder höherer Thiere beobachten konnte, bestand darin, dass ersterer mit Alkohol gefällt eine compacte, flockige, bräunlichgraue Substanz darstellt, während letzterer immer weiss oder gräulichweiss ist. Alle übrigen Angaben beziehen sich aber sowohl auf das Mucin aus Schnecken, als auf das aus den Sehnen und schleimigen Flüssigkeiten der höheren Thiere.

Der Schleimstoff ist in Wasser unlöslich, quillt aber darin so leicht und so stark auf, dass eine solche Flüssigkeit trübe erscheint und ihre einzelnen Schichten allmälig undurchsichtiger werden und ohne scharfe Grenze in den halbflüssigen homogenen Bodensatz übergehen. Dennoch senkt sich die Substanz auch bei der feinsten Vertheilung nach und nach vollständig zu Boden, aber freilich nimmt dies so viel Zeit in Anspruch, dass sie sich zu zersetzen anfängt, ehe die Flüssigkeit vollständig geklärt ist. Dieses Aufquellen des Mucins in Wasser wird bedeutend durch die Gegenwart gewisser Alkalisalze begünstigt. Man erhält z. B. mit einer concentrirten Kochsalzlösung eine sehr klare Flüssigkeit, die sich indess durch bedeutende Opalescenz von alkalischen Mucinlösungen unterscheidet. Verdünnt man eine solche Flüssigkeit stark, so fällt ein Theil des Mucins wieder aus. Salzwasser, das Mucin aufgenommen hat, schäumt sehr stark, während reines mucinhaltiges Wasser diese Eigenschaft nicht hat. Zähe Flüssigkeiten, wie dieselben im thierischen Körper vorkommen, konnte der Verf. bis jetzt nicht durch Mischung von Salzlösungen und reinem Schleimstoffe darstellen.

Durch Weingeist, organische oder verdünnte Mineralsäuren wird

in Wasser vertheiltes Mucin sofort in bestimmten compacten Flocken gefällt, ohne dass ein Ueberschuss des Fällungsmittels lösend wirkte. Dagegen nehmen überschüssige und concentrirte Mineralsäuren leicht etwas von dem Niederschlage auf. Gleiche Resultate erhält man, wenn man das Mucin mit Säuren bearbeitet, ohne es vorher in Wasser zu vertheilen. Namentlich nehmen Säuren von derjenigen Verdünnung, welche nach Brücke (*Centralbl. 1861. S. 929*) zur Auflösung von Albuminaten besonders geeignet sind, nicht einmal Spuren von Mucin auf. Mit mässig verdünnten Mineralsäuren erhält man trübe, schäumende Flüssigkeiten, die einen Theil des Mucins in Lösung, den anderen blos suspendirt enthalten, mit concentrirten Mineralsäuren endlich klare Lösungen, die aber nicht nur durch Alkalien, sondern sogar durch Wasserzusatz gefällt werden.

In Alkalien und alkalischen Erden ist das Mucin sehr leicht löslich. Wendet man nur soviel Alkali an, dass ein Theil des Mucins ungelöst bleibt, so erhält man eine gesättigte Lösung, die gleich gesättigten Albuminlösungen neutral reagirt. Kohlensäure fällt daraus keinen Schleimstoff. Die Gegenwart von Alkalisalzen erleichtert die Löslichkeit des Mucins in Säuren sehr wesentlich. Fügt man z. B. zu einer Lösung des Mucins in Alkali überschüssige Säure hinzu, so braucht man weniger von der letzteren, um das Mucin in Lösung zu bringen, als wenn man den reinen Stoff direct mit Säure zusammengebracht hätte, offenbar weil das daneben entstehende Alkalisalz der angewandten Säure die Lösung erleichtert.

Neutrale oder schwach alkalisch reagirende Mucinlösungen werden durch Quecksilberchlorid, schwefelsaures Kupferoxyd, salpetersaures Silberoxyd, Eisenchlorid und neutrales essigsaures Bleioxyd nicht verändert. Dagegen werden sowohl alkalische als neutrale Mucinlösungen vollständig durch basisch-essigsaures Bleioxyd gefällt. Tannin bewirkt keine Fällung. Durch Kochen werden weder neutrale, noch alkalische Mucinlösungen verändert. Alkohol fällt daraus ein Coagulum, welches, zwischen Fliesspapier ausgepresst, wieder in Wasser löslich ist und in dieser Lösung alkalisch reagirt, sobald die ursprüngliche Mucinlösung alkalisch reagirt. Das Mucin scheint sich also mit Alkali wenigstens in zwei Verhältnissen verbinden zu können, indem diese Verbindungen bald neutral, bald alkalisch reagiren.

Mit dem Millon'schen Reagens erwärmt, färbt sich Mucin rosenroth. Mit verdünnter Salpetersäure gekocht, färbt es sich strohgelb, mit concentrirter giebt es eine gelbe Lösung, aus welcher der Stoff durch Ammoniak flockig gefällt wird, um sich in einem Ueberschusse desselben mit intensiv brauner Farbe aufzulösen. Mit concentrirter Salzsäure erwärmt, giebt Mucin eine schmutzig braune, doch nicht eigentlich violette Lösung. Getrocknet stellt Mucin eine braune, leimähnliche, sehr schwer zerreibliche Masse dar, welche weder in kaltem, noch in kochendem Wasser löslich ist.

Wenn man diese Beschreibung mit der vergleicht, die Rollet von seiner Substanz gemacht hat (*Centralbl. 1860. S. 401*), so findet man, dass sie sich wohl vereinigen lassen. Kleine Unterschiede erklären

sich auch wohl daraus, dass ROLLET nicht mit ganz reinem Mucin gearbeitet haben kann, da seine alkalischen Lösungen durch Tannin getrübt wurden, und kochende Essigsäure aus der Substanz von ROLLET geringe Mengen eines durch Ferrocyankalium fällbaren Körpers aufnahm. Andererseits stimmen des Verf.'s Angaben auf das Genaueste mit einer Charakteristik des Schleimstoffes, die SCHERER vor längerer Zeit aufgestellt hat, während die Differenzen zwischen denselben und denen von SCHLOSSBERGER, SIMON und LEHMANN offenbar auf Beimengungen von Albuminpepton beruhen, welches in schleimigen Flüssigkeiten sehr verbreitet ist, und welches bei der damals üblichen Darstellungsweise dieser Autoren (Fällen mit Alkohol und Lösen des Coagulums in Wasser) sich mit dem Schleimstoffe vereinigen musste.

Um zu unterscheiden, ob der durch Essigsäurezusatz aus schleimigen Flüssigkeiten fallende Niederschlag nicht eine chemische Verbindung von Mucin mit Essigsäure sei, kochte der Verf. eine grössere Quantität desselben mit Schwefelsäure und fing das Destillat auf. Dasselbe reagirte neutral und enthielt keine Essigsäure.

Das reine nach obiger Methode dargestellte Mucin ist schwefelfrei und hinterlässt keine Asche. Seine nach dem Trocknen bei 110° angestellte Analyse ergab folgende Resultate:

	I.	II.	Mittel
Kohlenstoff	49,16	48,72	48,94
Wasserstoff	6,74	6,88	6,81
Stickstoff	8,43	8,57	8,50
Sauerstoff	35,67	35,83	35,75
	100,00	100,00	100,00

Vergleicht man mit diesen Analysen die früher von SCHERER und Anderen ausgeführten Analysen des Schleimstoffs, so findet man besonders in Bezug auf den Stickstoff einige Differenzen. Indess glaubt der Verf., dass der ausserordentlich verschiedene Stickstoffgehalt, den man dem Schleimstoffe vindicirt hat, wahrscheinlich durch die Verschiedenheit der zur Darstellung dieses Stoffes angewandten Verfahren erklärt werden muss, und dass jedenfalls erst die Unzulänglichkeit einer solchen Erklärungsweise dargethan sein müsste, ehe man zu dem Schlusse berechtigt wäre, dass Substanzen von so völlig analogem Verhalten eine so verschiedene Zusammensetzung besitzen sollten.

Die Diffusibilität des Mucins gegen vegetabilisches Pergamentpapier ist gleich Null, und noch geringer als die des Eiweisses, indem es dem Verf. gelang, aus alkalischen Albuminlösungen mittels des Dialysators nachweisbare Mengen von Natronalbuminat abzuscheiden. Lässt man nämlich Blutserum 24 Stunden gegen Wasser diffundiren, so erhält man eine Flüssigkeit, die, vorsichtig im Wasserbade concentrirt, sich zwar nicht veränderte, wenn sie direct zum Kochen erhitzt wurde, wohl aber eine feinflockige Gerinnung darbot, wenn sie nach vorsichtiger Neutralisation mit Essigsäure erhitzt wurde. Dieselbe Flüssigkeit wurde durch überschüssige Essigsäure und Ferrocyankalium flockig gefällt. Wenn GRAHAM bei den Versuchen mit Albumin durch-

aus negative Resultate erhielt, so rührt das wohl daher, dass er eine wässrige Lösung essigsauren Albumins anwandte, wo er eine Lösung reinen Albumins anzuwenden glaubte (vergl. *Centralblatt 1862. S. 940*).

Die Versuche des Verf., Mucin durch Bearbeitung mit künstlichem Magensafte aufzulösen, resp. zu verdauen, sind erfolglos geblieben. Die Verdauungsflüssigkeiten stellte sich der Verf. auf die von MULDER angegebene Weise aus Schweinelab und verdünnter Salzsäure dar, und digerirte das Mucin mit derselben, sowohl bei Zimmertemperatur, als auch beim Erwärmen (40°), indem er den Versuch oft auf einige Tage ausdehnte. Aber weder die Anwendung saurer Verdauungsflüssigkeiten, deren Säuregrad übrigens mannichfach abgeändert wurde, noch die Anwendung von solchen, die vorher durch Alkali neutralisirt worden waren, ergab ein positives Resultat, indem das Mucin nach wie vor einen compacten Niederschlag am Boden des Gefässes bildete. Endlich bereitete der Verf. eine schwach alkalische Mucinlösung und setzte neutrales Verdauungsgemisch zu, aber auch hier liess sich das Mucin nach 2 Tagen und nach wiederholtem Erwärmen vollständig durch Essigsäure wieder ausfällen. Diesen Erfahrungen widerspricht eine Angabe ROLLET's (*Centralbl. 1860. S. 404*), dessen Schleimstoff durch Verdauungsflüssigkeit angegriffen wurde. Indess schliesst der Verf. aus der Beschreibung dieses Versuchs durch ROLLET, dass dabei eher eine faulige Zersetzung im Spiele war, als Verdauung.

Bei dem Studium der Umsetzungs- und Zersetzungsproducte des Mucins hatte der Verf. hauptsächlich die Erforschung der näheren, das Mucin constituirenden Atomgruppen im Auge, und namentlich war es ihm daran gelegen, wo möglich zu erfahren, in welchen Beziehungen das Mucin zu jenen Substanzen stehen könne, aus denen es innerhalb des Thierkörpers hervorgeht, d. h. zu den eigentlichen Eiweisskörpern. Er hat daher die Einwirkung solcher Agentien vermieden, die eine sehr tief eingreifende Zersetzung des Mucins bewirken, und hat zunächst das Mucin mit verdünnten Säuren und Alkalien bearbeitet.

Kocht man Mucin einige Zeit mit einer verdünnten Mineralsäure, so zersetzt es sich unter Bildung eines in Wasser löslichen eiweissartigen Stoffes, welcher alle Reactionen des sogenannten Acidalbumins von PANUM darbietet; unter den nebenbei entstehenden Producten befindet sich höchst wahrscheinlich constant Traubenzucker, jedoch nur in geringer Menge, so dass man, um grössere Mengen davon zu erhalten, bedeutende Quantitäten Mucin in Arbeit nehmen müsste. Dieselbe Zersetzung erhält man auch beim Kochen von Mucin mit einer organischen Säure, nur muss man hier das Kochen viel länger (1 bis 2 Stunden) fortsetzen und die Säure ziemlich concentrirt nehmen. Ferner löst sich das entstandene Acidalbumin in diesem Falle fast vollständig in der Säure und kann aus dieser Lösung nur durch theilweises Abstumpfen der sauren Reaction mittels Alkali (Ammoniak) sehr rein erhalten werden. Man schwemmt zu diesem Zwecke reines Mucin in ziemlich concentrirter Essigsäure auf und kocht, bis es sich vollständig darin aufgelöst hat, so dass man eine ganz durchsichtige braune

Flüssigkeit erhält. Die essigsaure Lösung wird filtrirt und vorsichtig mit Aetzammoniak versetzt, bis der Stoff sich vollständig in Flocken ausscheidet und nochmaliger Zusatz von Ammoniak keine neue Fällung bewirkt. Dieser Niederschlag wird einige Mal durch Decantation mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Ammoniak gewaschen, dann auf einigen Filtern vertheilt, durch Waschen mit Alkohol vollständig von dem Salze befreit und endlich getrocknet. Die Analyse des Acidalbumins ergab:

	I.	II.	Mittel
Kohlenstoff	53,62	—	53,62
Wasserstoff	7,15	—	7,15
Stickstoff	12,88	13,47	13,18
Sauerstoff	26,35	—	26,05
	100,00		100,00

Man ersieht aus diesen Zahlen, dass das Acidalbumin in Bezug auf seine quantitative Zusammensetzung dem Albumin ungleich näher steht, als dem Schleimstoffe. In seinem Gehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff stimmt der künstlich aus Schneckenmucin dargestellte Körper fast genau mit dem genuinen Eiweissstoffe überein, wohl aber enthält er noch bedeutend weniger Stickstoff (über 2 p. c.).

Besonders interessant ist es, dass eine Substanz, die sich nach Panum's Untersuchungen aus allen genuinen Eiweissstoffen durch gleichzeitige Einwirkung einer beliebigen verdünnten Säure und eines Alkalisalzes darstellen lässt, auch aus dem Mucin durch einen stärkeren Eingriff erhalten werden kann. Wenn sich nun auch ausser Zucker noch andere Producte neben dem Acidalbumin dabei bilden sollten, so stehen diese jedenfalls in gar keinem Verhältnisse zu der Menge des verbrauchten Schleimstoffs oder sind flüchtiger Natur. Der Verf. hält es daher nicht für unmöglich dass das Mucin einen gepaarten Stoff darstelle, und dass der eine von den dasselbe constituirenden Atomencomplexen ihm mit allen genuinen Eiweisskörpern gemeinschaftlich zukomme, während der andere unter gewissen Verhältnissen als Zucker austritt. Indess lässt sich daraus immer noch kein directer Schluss auf das Verhältniss des Mucins zu den Eiweisskörpern ziehen, indem dass Verhältniss, in welchem das Acidalbumin zu diesen Körpern steht, noch nicht aufgeklärt ist.

Löst man Mucin in einem Ueberschusse von Kalkwasser, setzt etwa das dreifache Volumen Wasser hinzu und kocht so lange, bis eine Probe der Flüssigkeit nicht mehr durch Essigsäure gefällt wird, so erhält man einen Körper, der sich dem Mucin gegenüber durch seine ausserordentliche Löslichkeit und Diffusibilität auszeichnet, und den der Verf. daher bis auf Weiteres Schleimpepton nennt. Um diesen Stoff aus der alkalischen Flüssigkeit zu isoliren, entfernt man den Kalk durch Kohlensäure, filtrirt den kohlensauren Kalk ab, concentrirt das Filtrat und fällt es mit absolutem Alkohol. Indess ist dieser Weg bloss gangbar, wenn man reines Mucin genommen hat. Anderenfalls muss man die Flüssigkeit mit einigen Tropfen Essigsäure ansäuern, mit Blei-

zucker versetzen und sodann vorsichtig unter steter Beobachtung der Reaction Ammoniak zusetzen. Enthält die Flüssigkeit Albumin oder auch nur Eiweisspepton, so entsteht bei kaum bemerkbarer saurer oder ganz neutraler Reaction ein flockiger Niederschlag, der sich scharf absetzt. Die Lösung wird nun filtrirt und durch Zusatz von basisch essigsaurem Bleioxyd abermals gefällt. Man erhält einen graulichweissen flockigen Niederschlag, dessen Ausscheidung durch Zusatz von Ammoniak bis zu stark alkalischer Reaction ausserordentlich gefördert wird. Dieser Niederschlag wird abfiltrirt, mit ammoniakalischem Wasser ausgewaschen und endlich in einer grossen Menge Wasser aufgeschwemmt. Durch diese Flüssigkeit, der man Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction zufügt, wird Schwefelwasserstoff im Ueberschusse hindurchgeleitet, und darauf das Gefäss an einen warmen Ort gestellt, damit sich das Schwefelblei vollständig absetzen kann. Sollte dennoch ein Theil des letzteren suspendirt bleiben, so muss man durch Zusatz einer grösseren Menge von Ammoniak (nicht Kali oder Natron) und durch Verdünnen mit Wasser nachhelfen. Aus dem ganz klaren Filtrat wird schliesslich nach vorsichtigem Eindampfen durch Alkohol das Schleimpepton ausgefällt.

Diese Substanz stellt mit Alkohol gefällt eine graulich weisse aus zarten Flocken bestehende Masse dar. Getrocknet erscheint sie leimartig und gelblich. In beiden Fällen löst sie sich ausserordentlich leicht in Wasser zu einer klaren Flüssigkeit, die weder durch Alkalien, noch durch Säuren oder Lösungen von Alkalisalzen verändert wird. Erhitzt man aber die Lösung nach Zusatz irgend einer Säure, so zersetzt sie sich bald unter Ausscheidung einer weissen körnig flockigen Substanz, die jedoch mit Acidalbumin nichts gemein hat, da sie jedesmal niederfällt, mag man eine Mineralsäure oder Essigsäure angewandt haben. Die wässrige Lösung des Schleimpeptons wird durch Iodtinctur bräunlich gefärbt. Man kann aus ihr durch längere Digestion mit Speichel oder durch Säuren keinen Zucker erhalten. Von den meisten Metallsalzen bleibt sie unverändert, ebenso durch Gerbsäure. Dagegen erzeugt basisches Bleisalz einen schmutzig weissen, flockigen Niederschlag, der in Essigsäure leicht löslich ist. Das Millon'sche Reagens bewirkt in wässrigen Lösungen des Schleimpeptons einen flockigen Niederschlag, der sich beim Erwärmen rosenroth färbt. Die Diffusibilität dieses Stoffs ist so gross, dass er sehr leicht durch Pergamentpapier hindurchgeht und zwar aus wässrigen und sauren Lösungen ebensowohl als aus alkalischen. Diese Löslichkeit und Diffusibilität nähert denselben den sogenannten Peptonen, von denen er sich (gerade wie das Mucin von den eigentlichen Eiweissstoffen) dadurch unterscheidet, dass er aus seinen Lösungen weder durch Tannin noch durch basische Bleisalze gefällt wird.

Eine diesem Stoffe sich ganz analog verhaltende Substanz kommt übrigens natürlich im Thierkörper vor. Namentlich ist das Schleimpepton in schleimhaltigen Flüssigkeiten verbreitet, welche längere Zeit innerhalb des lebenden Thierkörpers stagnirt haben, und es ist wahrscheinlich, dass es in diesen Fällen aus dem Mucin selbst durch eine

allmälige Umwandlung desselben innerhalb jener Flüssigkeiten hervorgegangen ist. (*Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 134. Heft 2. S. 177. Mai 1865.*)

Ueber das Verhalten des Gypses in Wasser bei höheren Temperaturen und die Darstellung von Anhydrit auf nassem Wege,

von F. Hoppe-Seyler.

Das ausgebreitete Vorkommen von Anhydrit in der Umgebung und innerhalb der Steinsalzstöcke verschiedener Formationen lässt wegen seiner Lagerungsverhältnisse und Einschlüsse es als unzweifelhaft erscheinen, dass der Anhydrit sowie das Steinsalz selbst auf nassem Wege und bei einer wenigstens nicht sehr hohen Temperatur abgelagert seien. Dennoch hat es bis jetzt an einem Einblick in die Art und Weise der Entstehung des Anhydrits gefehlt, da die vorhandenen Versuche künstlich Anhydrit zu erzeugen entweder eine zu hohe Temperatur erfordern, was den organischen Einschlüssen im Anhydrit gegenüber unhaltbar ist, oder anderenfalls nur amorphe Producte entstehen liessen, deren Form mit der Krystallform des Anhydrits nichts gemein hatte.

Es schien daher dem Verf. wichtig besonders zwei Fragen zu entscheiden, nämlich 1) wie sich der Gyps verhalte, wenn er mit Wasser über 100° erhitzt wird, und 2) ob diejenigen Salze, welche mit dem Anhydrit gewöhnlich vergesellschaftet vorkommen, in ihrer wässrigen Lösung bei nicht zu hohen Temperaturen, bei welchen organische Körper noch nicht bedeutend verändert zu werden pflegen, einen Einfluss auf den Gyps ausüben.

Fein pulverisirter Gyps, den der Verf. zu diesem Zwecke mit Wasser in Glasröhren einschmolz und im Oelbade allmälig bis auf 160° erhitzte, wandelte sich nach 140° in eine krystallinische zusammenhängende Masse um. Ebenso blieben Tafeln von Marienglas bis zu 140° unverändert, aber nach dieser Temperatur fingen sie an sich zu seidenglänzenden parallelen Fasern zu zerklüften. Als diese Krystallmasse nach dem Trocknen einem Glühversuche unterworfen wurde, ergab sich ein Glühverlust, der zu der Formel $S_2O_8Ca_2,HO$ führte. Lässt man ein Rohr mit diesem Salze und etwas Wasser gefüllt bei gewöhnlicher Temperatur liegen, so überziehen sich die seidenglänzenden Flächen bald mit dichten Vegetationen von Gypskrystallen.

Es versteht sich von selbst, dass der schwefelsaure Kalk in Dampfkesseln, die mit den gewöhnlichen Spannungen arbeiten, sich als das Salz $S_2O_8Ca_2,HO$ absetzen muss.

Es wurden nun ferner Tafeln von Marienglas mit gesättigter Steinsalzlösung und ein paar Stückchen Steinsalz in Glasröhren eingeschlossen und im Oelbade erhitzt. Dabei trat schon zwischen 125—130° Trübung der Krystalle ein, dieselben zerklüfteten sich gleichfalls in seidenglänzende parallele Fasern, wurden jedoch bald darauf in ei--

von scharfem Geschmacke. Dieselbe siedet bei 300° und zerfällt, mit festem Kali erhitzt, in Alkohol und Säure. Die Formel ist $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_6''' \\ (C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}O_6$ (ber. 55,38 C, 7,69 H, 36,93 O; gef. 54,59—54,86 C, 7,83—7,43 H).

Der *Amyläther* $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_6 \\ (C_{10}H_{11})_3\end{matrix}\right\}O_6$ ist vom Verf. nicht vollständig rein dargestellt worden. Er bildet eine dicke ölige Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist und einen sehr scharfen Geschmack besitzt. Der Siedepunkt dieses Aethers liegt höher als der des Quecksilbers.

Erhitzt man ein Gemisch von 1 Gewichtstheil Tricarballylsäure und 2 Thln. reinem Glycerin in einem verschlossenen Rohre mehrere Stunden lang auf 200°, fügt dem Inhalte dann überschüssiges Barytwasser zu, entfernt diesen Ueberschuss dann durch Kohlensäure, filtrirt und dunstet ein, so erhält man einen Rückstand, aus dem man durch Auflösen in Wasser und Fällen mittelst Alkohol einen leicht gefärbten Niederschlag erhält, der nicht krystallisirt. Derselbe ist nach dem Verf. Glycerin-Tricarballylsaurer Baryt $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_6 \\ C_6H_7O_4, Ba_2\end{matrix}\right\}O_6$, obwohl die Analysen nicht sehr genau mit der nach dieser Formel berechneten Zusammensetzung stimmen (ber. 28,05 C, 3,12 H, 33,25 O, 35,58 Ba; gef. 28,81 C, 3,82 H, 34,01 Ba). Die Säure in diesem Salze ist zweibasisch und entspricht der Formel $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_6 \\ C_6H_7O_4, H_2\end{matrix}\right\}O_6$ und ihre Entstehung wird veranschaulicht durch die Gleichung $C_{12}H_8O_{12} + C_6H_8O_6 = C_{18}H_{14}O_{16} + 2HO$.

Die *Natronsalze* der *Tricarballylsäure* sind in Wasser leicht löslich und krystallisiren schwierig. Es giebt wahrscheinlich drei, mit 1, 2 und 3 Aequivalenten Natrium. Etwas genauer untersucht wurde nur das Salz $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_6 \\ Na_2H\end{matrix}\right\}O_6 + 4HO$ (gef. 18,95 p. c. Natrium statt 18,7 p. c.), das der Verf. durch Verdampfung eines Gemenges von 1 Aeq. freier Säure mit 2 Aeq. gesättigter Säure darstellte. Es bildeten sich dabei Krystalle, die zwischen Papier ausgepresst und umkrystallisirt wurden.

Tricarballylsaurer Kalk $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_6 \\ Ca_3\end{matrix}\right\}O_6 + 4HO$ bildet sich durch einfache Sättigung der Säure mit der genügenden Menge Kalkwasser. Weisses amorphes Pulver, was leicht in verdünnten Säuren, nur sparsam in Wasser löslich ist. — Das *Kupfersalz* $C_{12}H_5Cu_3O_{12}$ bildet sich als schön blaugrüner Niederschlag, wenn man Kupfervitriol zu einer heissen Lösung von tricarballylsaurem Natron giebt. Unlöslich in Wasser, löslich in verdünnten Säuren. — Das *Bleisalz* $C_{12}H_5Pb_3O_{12}$ wird auf ganz analoge Weise dargestellt. Weisses unlösliches Pulver. — Das *Silbersalz* $C_{12}H_5Ag_3O_{12}$ ist gleichfalls ein weisser Niederschlag, der in Wasser etwas, in verdünnter Salpetersäure und in Ammoniak leicht löslich ist.

Die Tricarballylsäure steht zu der Citronensäure in derselben Beziehung, wie Bernsteinsäure zu Aepfelsäure:

$C_{12}H_8O_{12}$ Tricarballylsäure $C_8H_6O_6$ Bernsteinsäure
$C_{12}H_8O_{14}$ Citronensäure $C_8H_6O_{10}$ Aepfelsäure.

Indess ist es dem Verf. nicht gelungen, die Umwandlung der Tricarballylsäure in Citronensäure wirklich vorzunehmen. Namentlich scheiterte der bekannte Weg:

$$\underset{\text{Monobromtricarballylsäure}}{C_{12}H_7BrO_{12}} + AgO,HO = \underset{\text{Citronensäure.}}{C_{12}H_8O_{14}} + AgBr$$

an der Unmöglichkeit, die gebromte Tricarballylsäure darzustellen. Gegenwärtig ist der Verf. damit beschäftigt, die umgekehrte Aufgabe zu lösen, nämlich Citronensäure in Tricarballylsäure umzuwandeln.

(*Journ. of the chem. Soc.* [2.] *Vol. 3. p. 331. Decbr. 1865.*)

Kleine Mittheilungen.

Maassanalytische Bestimmung des Schwefelarsen, von Dr. Grieger. Da man in den meisten Fällen das Arsen als Schwefelarsen abzuscheiden pflegt, so wäre es offenbar von grossem Vortheile, für letzteres ein eben so scharfes maassanalytisches Verfahren zu haben, wie für die arsenige Säure durch Iodlösung. Man erreicht dies nach dem Verf. dadurch, dass man Schwefelarsen in Wasser suspendirt, reines kohlensaures Natron der Flüssigkeit zufügt und mit Iodlösung titrirt. Hierdurch findet eine vollständige Oxydation des Arsens statt und der Schwefel wird ausgeschieden nach der Gleichung $AsS_3 + 5I + 5HO = AsO_5 + 5HI + 3S$. Das kohlensaure Natron dient nur dazu, die entstandene Arsensäure aufzunehmen, die, wie es scheint, im freien Zustande die weitere Einwirkung des Iods auf das Arsen verhindert. Natürlich darf dem gefällten Schwefelarsen nicht die kleinste Spur Schwefelwasserstoff mehr anhaften, ebenso darf das anzuwendende kohlensaure Natron nicht im geringsten auf Iod wirken. (*Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 96. Hft. 5. S. 261).*

Zur Bestimmung von Blei und Zink als Schwefelmetalle, von Dr. Alex. Classen. Die Methode von H. Rose, das gefällte Schwefelblei mit Schwefel gemengt im Wasserstoffstrome einer starken Rothglühhitze auszusetzen, giebt keine genauen Resultate, ausser wenn man die Hitze so regulirt, dass nur der Boden des Tiegels rothglühend wird und man das Glühen nur 8—10 Minuten fortsetzt (Vergl. auch Souchay *Centralbl. 1865. S. 47*, der genau dasselbe Resultat erlangt hat). Auch das Schwefelzink verflüchtigt sich langsam beim Glühen, so dass man kein constantes Gewicht erhält. Halb-Schwefelkupfer kann man 30—40 Minuten einem starken Gebläsefeuer aussetzen, ohne dass es sich verflüchtigt. Bei noch längerem Glühen tritt jedoch eine geringe Gewichtsabnahme ein. (*Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 96. Hft. 5. S. 257).*

Bemerkungen über das atmosphärische Ozon, von Aug. Houzeau. Gegenüber den Versuchen mit dem Jodkalium-Stärke-Papier macht der Verf. auf die Genauigkeit aufmerksam, die er mit seinem halb iodirten weinrothen Lakmuspapier (*Ctrlbl. 1864. S. 698*) erreicht zu haben glaubt, erkennt jedoch an, dass bis jetzt ein directer Beweis für die Anwesenheit des Ozons in der Atmophäre immer noch nicht gegeben worden sei. Was die negativen Resultate anlangt, die Fremy dadurch erlangt hat, dass er feuchte Luft über metallisches Silber hinweggehen liess, so ist dagegen einzuwenden, dass das Silber kein sehr empfindliches Reagens ist. Hiervon hatte der Verf. selbst sich durch folgende Versuche zu unterrichten Gelegenheit. Lässt man über Silber 1 Liter Sauerstoff hinweggehen, der ungefähr 0,010 Gr. Ozon enthält, so schwärzt sich dasselbe. Vertheilt man jedoch dieselbe Menge Ozon in der 50fachen Menge Sauerstoff, so tritt keine Schwärzung mehr ein, trotzdem dass der Geruch sowohl wie das präparirte Lakmuspapier das Ozon noch deutlich anzeigt.

Ebenso wenig kann man sich auf theoretische Betrachtungen zu Gunsten der Abwesenheit des Ozons in der Atmosphäre stützen, indem man sein Verhalten gegen organische Substanzen und gegen den Stickstoff der Luft in Anschlag bringt. Denn, entweder kann sich das Ozon immer wieder ersetzen, oder seine grosse Verdünnung lässt seine verhältnissmässige Unveränderlichkeit erklären. Man weiss ja zur Genüge, in wie hohem Grade die Verdünnung die Eigenschaften der Körper modificirt. Schwefelsäure und Jodkalium reagiren sehr heftig aufeinander und dennoch können beide, wie der Vrf. schon früher gezeigt hat *(Centralbl. 1864. S. 629)* sehr gut nebeneinander bestehen, wenn man sie vorher genügend verdünnt hat. Ebenso wie man daher fehl greifen würde, wollte man die gegenseitige Zersetzung von Schwefelsäure und Iodkalium als Beweis ansehen, dass beide nicht neben einander in einem Mineralwasser bestehen könnten, ebenso verhält es sich auch mit dem Ozon. *(Compt. rendus T. 61. p. 1113. Décembre 1865.)*

Zur volumetrischen Bestimmung des Bleis und Zinns von Dr. Gräger. Lässt man Ferrocyankalium auf Bleioxydsalze einwirken, so zerlegt ein Aequivalent Blutlaugensalz 2 Aeq. des Bleioxydsalzes mit diesem 1 Aeq. Ferrocyanblei bildend. Letzteres ist in sauren Flüssigkeiten so gut wie unlöslich. Die Zersetzung ist eine vollständige und bedarf weder eines grossen Ueberschusses von Blutlaugensalz, noch wird sie durch einen solchen etwa undeutlicher gemacht. Man kann daher daraus den Schluss ziehen, dass man die Bleisalze geradezu durch einen Ueberschuss von Ferrocyankalium fällen, diesen durch Chamäleon zurückmessen und das Fehlende auf Blei berechnen kann. Man hat dabei eine doppelte Controle, nämlich die Titrirung des gewaschenen Niederschlags direct auf Blei oder die des Filtrats auf den Rest von Blutlaugensalz, beide Male durch Chamäleon.

Auf Zinn im Zustande von Chlorür ist die Methode nicht anwendbar, da das Zinneisencyanür weit auflöslicher als das entsprechende Bleisalz ist. Dagegen lässt sich das Zinn, wenn es im Zustande des Chlorids vorhanden ist, sehr wohl durch Blutlaugensalz volumetrisch bestimmen. *(Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 96. Hft. 6. S. 330.)*

Beitrag zur Kenntniss der Schwefelcyanmetalle, von W. L. Classen. Zur Darstellung einiger noch nicht beschriebener Schwefelcyanmetale benutzte der Vrf. die wässrige Schwefelcyanwasserstoffsäure, in der er die betr. Metalloxyde auflöste. 1. Schwefelcyanchrom. Die kaltbereitete Lösung des über Schwefelsäure getrockneten Oxyds in der Säure giebt einen schwarzgrünen, glasig-amorphen Rückstand, der an der Luft schnell zerfliesst und sich in Wasser zu einer rothgrünen Flüssigkeit löst. Zusammensetzung $2Cr,3CyS_2$. 2. Schwefelcyanzinn. Beim Auflösen von Zinnoxydul in der Säure bleibt ein Theil des ersteren als hellorangegelber flockiger Niederschlag zurück, der wahrscheinlich ein basisches Salz ist. Aus der Lösung erhält man schön gelbe Krystalle, die etwas Dichroismus zeigen. Zusammensetzung $SnCyS_2$. 3. Zinnoxydhydrat und Rhodanwasserstoff. Das *a*Zinnoxydhydrat löst sich nicht in der Säure. 4. Antimonoxydhydrat und Rhodanwasserstoff. Beide reagiren ebenfalls beinahe gar nicht auf einander. Durch Eindampfen eines Gemisches der Lösungen von Antimonchlorür und Rhodankalium wurden feine, fadenartig gebogene gelbe Krystalle erhalten, die aus Xanthanwasserstoffsäure bestanden. Letztere hatte sich wahrscheinlich aus dem Rhodankalium in Folge von im Antimonchlorür enthalten gewesener freier Salzsäure gebildet. *(Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 96. Hft. 6. S. 349.)*

Notiz über die Darstellung des Phenylalkohols von Hugo Müller. Der Phenylalkohol zeigt in seinem Verhalten zu kaustischen Alkalien eine bemerkenswerth grössere Affinität als der so ähnliche Cressylalkohol und nächstfolgende Xylylalkohol. Man kann dies Verhalten zu einer schnelleren Darstellung des Phenylalkohols benutzen, indem man folgendermaassen verfährt: die durch Behandlung von Steinkohlentheer mit kaustischer Soda oder Kalkmilch erhaltene wässrige Lösung enthält neben Phenylalkohol einige andere leicht oxydirbare und sich braun färbende Körper und ausserdem, besonders wenn die Lösung ziemlich concentrirt ist, eine nicht unbedeutende Menge Naphtalin, das ebenso wie andere ähnliche neutrale Substanzen, sich in concentrirten alkalischen Lösungen des Phenylalkohols löst. Man verdünnt daher so lange mit Wasser, bis sich kein Naphtalin mehr ausscheidet und setzt dann die Flüssigkeit mehrere Tage lang in flachen Gefässen unter häufigem

Umrühren der Luft aus, wobei sie sich bald dunkelbraun färbt. Man filtrirt sodann und bestimmt in einer bestimmten Menge des Filtrats den gelösten Phenylalkohol, Cressylalkohol etc., woraus man die für die ganze Menge zur Ausfällung nöthige Säure berechnet. Setzt man nun etwa ein Sechstel oder Achtel der berechneten Säuremenge zu, so fällt zunächst die harzige Substanz gemengt mit mehr oder weniger Cressyl-Xylylalkohol etc. nieder. Ein zweiter Zusatz von Säure fällt je nach der Quantität und Zusammensetzung hauptsächlich Cressylalkohol, und nach einigen Versuchen gelingt es gewöhnlich, die Menge der Säure so zu treffen, dass durch die dritte und letzte Ausfällung fast reiner Phenylalkohol erhalten wird, welcher schon nach einmaligem Destilliren krystallisirt. *(Zeitschrift f. Chemie, Neue Folge, Bd. 1. Hft. 9. S. 270.)*

Ueber den Wassergehalt des Goldoxydhydrates, von C. Wittstein. Zur Darstellung des Goldoxydhydrates versetzt man am zweckmässigsten eine verdünnte Lösung des Goldes in Königswasser mit gebrannter Magnesia im Ueberschusse, erwärmt circa $^1/_2$ Stunde gelinde, und behandelt den Niederschlag schliesslich mit reiner verdünnter Salpetersäure, die auf das Goldoxyd ohne alle Wirkung ist, dagegen die beigemengte Magnesia auflöst. Das auf diese Weise bereitete Hydrat ist ein hell kastanienbraunes Pulver, das sich in Salzsäure mit der grössten Leichtigkeit löst. Bei 100° verliert es sein Wasser, indem es dabei schwarzbraun wird. Die Analyse ergab die Formel $AuO_3 + 3HO$. *(Wittst Vierteljahrschr. Bd. 15. 1. Hft. S. 21. 1866.)*

Ueber die Klärung schlammiger Wässer durch Alaun von Jeunet. Man weiss, dass, wenn man schlammiges Wasser mit einer sehr kleinen Quantität fein gepulvertem Alaun schüttelt, dieses nach Zeit von einigen Minuten trinkbar wird. Die Erklärung dieser Thatsache ist darin zu suchen, dass der Alaun sich dabei in schwefelsaures Kali und schwefelsaure Thonerde spaltet. Letzteres Salz zersetzt sich, und während die Basis die trüben und humusartigen Bestandtheile des Wassers mit niederreist, greift die Säure die kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden an und verwandelt sie in schwefelsaure Salze, wodurch natürlich das Wasser an Kohlensäure reich wird. Phosphorsaure Thonerde würde, obgleich ein langsameres, doch noch ein besseres Klärungsmittel sein, wenn nicht die freiwerdende Kohlensäure eine bedeutende Menge der neutralen Phosphate in Lösung hielte. *(Compt. rend. T. 61. p. 598. Octbr. 1865).*

Ueber ein neues Salz von Leopoldshall bei Stassfurth, von C. Zinken. Dieses Mineral, das der Verf. Kainit zu nennen vorschlägt (von καινός), findet sich in dem durch sein ausgezeichnetes Vorkommen von Leopoldit bekannten Leopoldsschachte. Der Kainit findet sich bis jetzt nur derb und zeigt nur an einzelnen Stellen kleine krystallinische Partien, welche einen Schluss auf seine Krystallisation nicht gestatten; hat eine hellgraugrüne Farbe, einen ebenen bis splitterigen Bruch, ist durchscheinend, zerspringt leicht und löst sich leicht in kaltem Wasser auf. Sein spec. Gew. ist 2,131.

Die Analyse des Minerals ergab folgende Resultate:

Wasser	18,52		—
Chlor	18,69		18,56
Schwefelsäure	28,09		30,00
Magnesia	14,78		14,76
Kalium	17,83		14,27
Natrium	2,96		4,37
Kalk	0,15	Rückstand	0,22
	102,02.		

Die Ergebnisse beider Analysen stimmen bis auf den circa 2 p. c. differirenden Alkaligehalt ziemlich genau überein und entsprechen etwa der Formel

$$5\begin{Bmatrix}Mg\\Ca\end{Bmatrix}SO_3 + 4\begin{Bmatrix}Ka\\Na\end{Bmatrix}Cl + 15\,HO.$$

(Berg- u. Hüttenmänn. Zeit. Jahrg. 24. No. 9 u. 34. S. 79 u. 288. 1865.)

Ueber die Verbindung des Weingeistes mit Wasser, von MENDELEJEFF. In vorliegender Arbeit hat der Verf. zunächst mit der scrupulösesten Gewissenhaftigkeit das spec. Gew. des absoluten Alkohols bestimmt. Wir können jedoch hier auf die Art, wie der Verf. einen reinen und besonders absolut wasserfreien Alkohol erhielt, nicht näher eingehen. Als Resultat fand der Verf. das spec. Gew. des absoluten Alkohols (Wasser von $4^0 = 1$) 0,78945 bei 20°, und er zieht aus seinen Beobachtungen den Schluss, dass der ganz reine Alkohol geruchlos ist, da durch das wiederholte Destilliren über Kalk der Geruch immer schwächer und schwächer wurde. Die kleine Menge des riechenden Stoffes kann aber auf das spec. Gew. keinen Einfluss geübt haben. Den Siedepunkt dieses absoluten Alkohols fand der Verf. im Mittel dreier sehr übereinstimmender Versuche zu 78,303°.

Zur Bestimmung des Ausdehnungscoefficienten wurde das spec. Gew. des absoluten Alkohols bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, was zu folgender Interpolationsformel führte:

$$dt = 0{,}80625 - 0{,}0008340\ t - 0{,}00000029\ t^2$$

Daraus ergaben sich folgende Werthe:

spec. Gew. des absoluten Alkohols

Bei	0°	0,80625	Bei 20° 0,78945
-	5°	0,80207	- 25° 0,78522
-	10°	0,79788	- 30° 0,78096
-	15°	0,79367	

Setzt man demnach das Volumen des absoluten Alkohols bei $0^0 = 1$, so beträgt dasselbe:

Bei	10°	1,01049	Bei 20° 1,02128
-	15°	1,01585	- 30° 1,03238

Das Maximum der beim Mischen von Alkohol und Wasser eintretenden Contraction findet statt bei dem Gemenge, welches 45,88 Gewichtsprocente absoluten Alkohol enthält. Ein solches Gemenge kann sehr genau durch die Formel $C_2H_6O + 3\,H_2O$ ausgedrückt werden, welches 46 p. c. Alkohol verlangt.

Schliesslich hat der Verf. die Aenderungen des spec. Gew. beim Mischen des Alkohols mit Wasser bestimmt und hat folgende Tafel für das spec. Gew. eines wässrigen Alkohols aufgestellt:

Gewichtsproc. Alkohol	Spec. Gew. des wässrigen Alkohols (Wasser v. $4^0 = 1$) bei 0°	bei 10°	bei 20°	bei 30°
0	99988	99975	99831	99579
5	99135	99113	98945	98680
10	98493	98409	98195	97892
15	97995	97816	97527	97142
20	97566	97263	96877	96413
25	95115	96672	96185	95628
30	96540	95998	95403	94751
35	95784	95174	94514	93813
40	94939	94255	93511	92787
45	93977	93254	92493	91710
50	92940	92182	91400	90577
55	91848	91074	90275	89456
60	90742	89944	89129	88304
65	89595	88790	87961	87125
70	88420	87613	86781	85925
75	87245	86427	85580	84719
80	86035	82515	84366	83483
85	84789	85967	83115	82232
90	83482	82665	81801	80918
95	82119	81291	80433	79553
100	80625	79788	78945	78096

(Zeitschr. f. Chemie. Neue Folge. Bd. 1. Heft 9. S. 257.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrganges ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 15. Neue Folge. 11. Jahrg. **11. April 1866.**

Inhalt. Studien über die sogen. aromatischen Säuren, von E. Erlenmeyer. — Ueber Nitroverbindungen, von Edmund S. Mills. — Patent-Methode zur Darstellung von Roheisen, welches frei von S, P, Cu, Zn, As ist, von A. K. Kerpely. — Ueber die Einwirkung des Chlorjods auf organische Substanzen, von M. Simpson. — Ueber die Gewinnung der Harnsäure aus Peru-Guano, von Dr. Jul. Löwe. — Ueber das Entstehen der Bernsteinsäure im thierischen Stoffwechsel, von G. Meissner und F. Jolly. — Versuche und Beobachtungen über die vegetabilischen Fette, von S. Clotz. — Ueber das Fluorthallium, von Dr. Max Buchner. — Untersuchung des Muskels auf Kreatin und Kreatinin, von Felix Nawrocki. — Die chemische Zusammensetzung des Magneteisens aus dem Pfitschthale in Tyrol, von E. Söchting.

Studien über die sogen. aromatischen Säuren,

von E. Erlenmeyer.

Nach früheren vorläufigen Mittheilungen des Verf. (*Centralbl. 1862. S. 607* und *1863. S. 930*) erhält man durch Einwirkung von Wasserstoff auf Zimmtsäure eine neue Säure von der Formel $C_9H_{10}O_2$, die derselbe mit dem Namen *Homotoluylsäure* bezeichnete. Zur Darstellung dieser Säure in grösserem Maassstabe suspendirt man gepulverte Zimmtsäure in einem Glase mit Glasstöpsel in der 20—24fachen Menge Wasser, und setzt zuerst so viel Natriumamalgam hinzu, dass auf 1 Mol. Zimmtsäure 1 Atom Natrium kommt. Man schüttelt mit aufgesetztem Glasstopfen so lange, bis das Quecksilber flüssig geworden und die Flüssigkeit neutral oder schwach alkalisch reagirt. Jetzt setzt man eine zweite, etwas mehr als die erste betragende Menge Amalgam hinzu und schüttelt wieder, bis das Quecksilber vollkommen flüssig geworden ist. Hierauf vertauscht man den Glasstopfen mit einem Korke, durch den ein Gaszuleitungsrohr hindurchgeht, und lässt nun unter öfterem Schütteln die Reaction so lange fortgehen, bis sich Wasserstoff in regelmässigen Blasen entwickelt.

Aus der Flüssigkeit gewinnt man die Säure, indem man mit Schwefelsäure neutralisirt, etwas eindampft, um Glaubersalz auskrystallisiren zu lassen, und die von letzterem abgegossene Mutterlauge mit

einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt. Die Säure scheidet sich zunächst flüssig aus, erstarrt jedoch bald beim Berühren mit einem Glasstabe zu einem festen Kuchen, den man zerreibt, auswäscht und über Schwefelsäure trocknet. Zur weiteren Reinigung destillirt man die Säure in Mengen von 20—30 Grm. aus Retorten, die möglichst weit damit gefüllt sind. Aus Weingeist erhält man zwar grössere Krystalle, aber sie sind immer mit homotoluylsaurem Aethyläther verunreinigt, der sich nur schwer entfernen lässt.

Diese durch Destillation gereinigte Säure schmilzt bei 47° (nicht bei 45°, wie der Verf. früher bei einer aus Weingeist umkrystallisirten Säure fand) und wird zwischen 50 und 60° dünnflüssig und durchsichtig wie Wasser. Bei 280° (corr.) siedet sie unter 754 Mm. Druck. Die Dämpfe verdichten sich meist zuerst zu einer Flüssigkeit, die in vollkommener Ruhe bis auf 25° erkalten kann, ohne fest zu werden. Ein eingeführtes Thermometer bringt sie dann plötzlich zum Erstarren, wobei das Quecksilber auf 42° steigt. Die Säure ist schwerer als Wasser und bedarf davon 168 Thle. bei 20° zur Lösung. In kochendem Wasser ist sie weit löslicher und scheidet sich aus einer solchen Lösung beim Abkühlen zum Theil ölig aus, während ein anderer Theil über dem so entstandenen Kuchen in langen Nadeln anschiesst. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich die Homotoluylsäure wie die Benzoësäure und Zimmtsäure. In Weingeist ist sie viel löslicher als in Wasser, wird aber dabei leicht ätherisirt, während umgekehrt reiner Aether schon durch die Feuchtigkeit der Luft wieder sauer wird.

Die Homotoluylsäure reagirt deutlich sauer, treibt Kohlensäure aus und bildet leicht krystallisirbare Salze. Die Lösung des Kalisalzes wird durch Chlorcalcium, Chlorbarium, Chlormagnesium, salpetersaures Nickel und Kobalt und schwefelsaures Mangan nicht gefällt. Salpetersaures Silber und schwefelsaures Zink erzeugen käsige Niederschläge, die in kochendem Wasser löslich sind. Ersterer erscheint beim Erkalten in perlmutterglänzenden Blättchen wieder, letzterer nicht. Salpetersaures Kupfer bringt einen blaugrünen, flockigen, fast unlöslichen Niederschlag hervor; Quecksilberchlorid einen flockigen, in der Siedehitze löslichen, Eisenchlorid einen isabellfarbigen; im Filtrate davon lässt sich kein Eisen mehr nachweisen, wenn ein Ueberschuss des homotoluylsauren Salzes angewendet worden ist; Chromchlorid giebt einen hellgrünen flockigen Niederschlag, der beim Kochen graugrün wird; mit essigsaurem Blei erhält man eine pflasterartige Masse, die beim Erhitzen schmilzt und sich in viel kochendem Wasser löst.

Die Analysen bestätigten die frühere Formel $C_9H_{10}O_2$:

	Berechnet nach der Formel $C_9H_{10}O_2$	I.	II.	III.	IV.
C	72,00	71,17	71,28	71,59	71,82
H	6,66	6,70	6,76	7,03	6,97

	V.	VI.	VII.	Berechnet nach der Formel $C_9H_{12}O_2$
C	71,86	71,88	71,93	71,05
H	6,82	6,95	6,80	7,89

Homotoluylsaures Silber wird dargestellt entweder durch Fällen des Natriumsalzes mit salpetersaurem Silber, oder durch Kochen von kohlensaurem Silber mit Wasser und Säure bis zur Neutralisation, und Umkrystallisiren. Es sind farblose perlmutterglänzende Blättchen, die am Lichte leicht etwas dunkeln. Die Formel ist $C_9H_9AgO_2$.

Homotoluylsaures Barium, aus dem kohlensauren Salze und der freien Säure dargestellt, bildet breite, ziemlich leicht lösliche Nadeln von der Zusammensetzung $(C_9H_9O_2)_2Ba + 2H_2O$ (Ba = 137). — Das *Kaliumsalz* $C_9H_9KaO_2$ stellt ebenfalls breite, glänzende, sehr leicht lösliche Nadeln dar. — Das *Calciumsalz* $(C_9H_9O_2)_2Ca + 2H_2O$ (Ca = 40) gleicht im Aeusseren den vorigen Salzen. — Das *homotoluylsaure Blei*, durch Fällen von essigsaurem Blei mit dem Kaliumsalze dargestellt und öfter umkrystallisirt, bildet feine verfilzte Nadeln, die in kochendem Wasser zuerst harzartig schmelzen und sich dann auflösen, beim Erkalten jedoch wieder erscheinen. Der Schmelzpunkt liegt bei ungefähr 79°. Einmal geschmolzen wird das Salz erst nach einigen Tagen wieder fest. Dass auch das wasserfreie Salz schmilzt, geht daraus hervor, dass es nach dem Erhitzen bei 130°, auf die gewöhnliche Temperatur abgekühlt, noch lange Zeit flüssig bleibt. Die Formel ist $(C_9H_9O_2)_2Pb + H_2O$ (Pb = 207). — Das *Kupfersalz*, durch Fällen dargestellt, bildet ein blaugrünes Pulver, das in Wasser sehr schwer löslich ist und die Zusammensetzung $(C_9H_9O_2)_2Cu$ (Cu = 63,4) besitzt.

Homotoluylsaures Methyl. Dieser Aether wird dargestellt, indem man in eine Lösung von gleichen Theilen Homotoluylsäure und Methylalkohol Salzsäuregas einleitet und am folgenden Tage das Product mit Wasser abscheidet. Er stellt eine eigenthümlich riechende Flüssigkeit dar, die bei 238—239° (corr.) unter 756,5 Mm. Druck siedet und bei 0° ein spec. Gew. von 1,0455, bei 49° von 1,0180° besitzt. Ausdehnungscoefficient für 49° = 0,02701. Formel $C_{10}H_{12}O_2$ (ber. 73,17 C, 7,32 H; gef. 73,13 C, 7,64 H).

Homotoluylsaures Aethyl bildet, in gleicher Weise dargestellt, eine farblose, stark lichtbrechende, ananasähnlich, aber zugleich betäubend riechende Flüssigkeit, deren spec. Gew. bei 0° = 1,0343, bei 49° = 0,9925 gefunden wurde. Ausdehnungscoefficient für 49° = 0,0421. Siedepunkt 247—249° (corr.) unter 759,5 Mm. Druck. Formel $C_{11}H_{14}O_2$ (gef. 73,50 — 73,65 — 73,78 — 73,85 — 74,04 C, 8,22 — 8,11 — 8,16 — 8,05 — 8,00 H; ber. 74,16 C, 7,86 H).

Homotoluylsaures Amyl siedet constant bei 291—293° (corr.) unter 753,7 Mm. Druck, und zeigt einen sehr schwachen, aber eigenthümlich betäubenden Geruch. Sein spec. Gew. bei 0° ist 0,9807, bei 49° 0,9520. Ausdehnungscoefficient für 49° = 0,03015, Formel $C_{14}H_{20}O_2$ (gef. 76,11 C, 9,23 H; ber. 76,36 C, 9,09 H).

Aus den mitgetheilten Analysen der Säure selbst sowie ihrer Verbindungen geht unzweifelhaft hervor, dass die Zusammensetzung der Homotoluylsäure nur durch die Formel $C_9H_{10}O_2$ und nicht durch $C_9H_{12}O_2$, welche der Verf. Anfangs für möglich hielt, ausgedrückt werden kann.

Bei der Oxydation der Homotoluylsäure mit saurem chromsauren

Kali und Schwefelsäure entwickelt sich viel Kohlensäure, es destilliren mit Wasser wenige Tropfen einer bittermandelölähnlich riechenden, in viel Wasser löslichen Flüssigkeit über, welche aber nur zum geringsten Theile mit saurem schwefligsauren Natron verbunden werden kann. Später gehen mit den Wasserdämpfen eine grosse Menge Krystalle über, die, durch Umkrystallisiren gereinigt, alle Eigenschaften der Benzoësäure zeigten. Ihr Schmelzpunkt wurde zwischen 121 und 122° gefunden und auch die Analyse bestätigte die Formel der Benzoësäure (gef. 68,12 C, 5,4 H; ber. 68,85 C, 4,9 H).

Von der bittermandelölähnlich riechenden Flüssigkeit konnte der Verf. nur eine geringe Menge darstellen. Sie wurde gereinigt und mit saurem schwefligsauren Natron unter öfterem Schütteln längere Zeit in Berührung gelassen. Das unverbundene Oel hatte hierauf den Bittermandelölgeruch verloren und roch mehr nach Salbei. Zu einer näheren Untersuchung war indess das Material zu gering, es müssten hierzu grosse Quantitäten von Homotoluylsäure geopfert werden, die dem Verf. augenblicklich nicht zu Gebote standen. Indess hofft derselbe später weiteren Bericht darüber erstatten zu können. Vorderhand ist das wichtigste Resultat die Bildung der Benzoësäure, die man durch folgende Gleichung ausdrücken kann: $C_9H_{10}O_2 + O_6 = C_7H_6O_2 + 2CO_2 + 2H_2O$.

Erhitzt man ein inniges Gemenge von 1 Thl. Homotoluylsäure mit 4 Th. trocknem Kalkpulver, oder noch vortheilhafter mit Kalkhydrat oder mit einem Gemenge von 2 Th. Kalkhydrat und 1 Th. Natronhydrat, so erhält man ein gelbgefärbtes Destillat, aus welchem sich eine bei 105—133° und eine zwischen 133—138° siedende Fraction trennen lässt. Das Thermometer steigt aber dann unaufhörlich weiter und schliesslich bleibt ein dunkelgelber, dickflüssiger Rückstand zurück, der schwerer als Wasser ist.

Die Menge von Destillat, welche bis 138° übergeht, ist verhältnissmässig klein. Der Verf. unterwarf die erste bis 133° destillirte Portion der Analyse und erhielt folgende Resultate: 91,25 C, 8,98 H. C_8H_{10} verlangt 90,56 C, 9,43 H und C_9H_8 verlangt 91,30 C, 8,70 H. Diese Zahlen stimmen mehr mit denen, welche Tolnol, als mit denen, welche der Kohlenwasserstoff $C_8H_{10}(C_9H_{10}O_2 - CO_2)$ liefern sollte. Es wurde deshalb die Fraction 105—133° einer neuen Destillation unterworfen. Von 105—116° ging die grösste Menge über, von 116—133° nur wenige Tropfen, bei 138° war das Gefäss trocken. Die letztere Fraction reichte nicht hin, um eine Analyse derselben auszuführen.

Um sich diese auffallende Erscheinung erklären zu können, stellte der Verf. folgende Betrachtung an: die Basen wirken auf die Homotoluylsäure zum Theil so ein, dass sich erst nach der Gleichung $(C_9H_9O_2)_2Ca = C_{17}H_{16}O + CO_3Ca$ ein Keton bildet. Dieses wird nun durch einen anderen Theil der Base so zersetzt, dass sich Homotoluylsäure zurückbildet und ausserdem Alphatoluylsäure, d. i. Phenylessigsäure entsteht, ein Process, der ganz analog ist der von Gottlieb bei der Einwirkung von Kalikalk auf gewöhnliches Aceton beobach-

teten Bildung von Essigsäure und Ameisensäure. Die Alphatoluylsäure kann nun Toluol liefern, sie kann aber ausserdem ein Keton bilden von der Zusammensetzung $C_6H_5CH_2COCH_2C_6H_5$, welches wieder umgewandelt werden kann in Alphatoluylsäure und Benzoësäure. Diese letztere kann dann direct oder durch Benzophenon hindurchgehend Benzol liefern. (Wahrscheinlich enthielt die Fraction 105—116° etwas Benzol, denn der Siedepunkt des Toluols liegt bei 111°.)

Vielleicht besteht das dickflüssige gelbe Liquidum aus verschiedenen Ketonen. Durch saures schwefligsaures Natron wird nichts davon aufgenommen, indess wird der Verf. suchen eine Trennung zu bewerkstelligen, sobald ihm grössere Massen davon zu Gebote stehen.

Wenn die obige Betrachtung richtig war, so musste es möglich sein, durch Erhitzen der Homotoluylsäure mit Alkalihydrat in einem gewissen Stadium der Zersetzung Benzoësäure zu bekommen. In der That gelang es dem Verf., nachdem er Homotoluylsäure mit ihrem 4fachen Gewichte Kalihydrat in einer Silberschale erhitzt hatte, aus dem Rückstande, der viel Kohlensäure und ein Gemisch von Säuren enthielt, durch Destillation mit Wasser eine Säure zu gewinnen, die alle Eigenschaften der Benzoësäure zeigte. Ihr Schmelzpunkt wurde bei 119,5° gefunden. Es hatte sich aber weder Ameisensäure noch Essigsäure gebildet. Aus diesem Umstande kann wohl ziemlich sicher der Schluss gezogen werden, dass in der That die oben angedeuteten Processe durchlaufen werden, und es ist somit auch das Auftreten des Toluols erklärlich. Vielleicht gelingt es, die Alphatoluolsäure aus dem erwähnten Säuregemische abzuscheiden, oder bei einer neuen Schmelzung bei ihrer Bildung stehen zu bleiben.

Der Verf. schliesst hieran Betrachtungen über die Constitution der aromatischen Körper überhaupt, derentwegen wir jedoch auf einen in diesem Blatte demnächst erscheinenden Artikel verweisen müssen, der diese und die damit verwandten neueren Speculationen im Zusammenhange betrachten wird. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 137. Heft 3. S. 327. März 1866.*)

Ueber Nitroverbindungen,

von Edmund S. Mills.

Bei dem theoretischen und praktischen Interesse, welches das Studium der Reductionsprocesse der Nitrokörper darbietet, hat man sich von jeher mit Vorliebe diesem Gebiete zugewendet. Man hat indess dabei gefunden, dass eine Verschiedenheit der Reductionsmittel, ja selbst eine Verschiedenheit in der Anwendung eines und desselben Reductionsmittels von wesentlichem Einflusse auf das Product der Reaction sein könne, und der Verf. hat es sich daher, namentlich mit Hinblick auf eine Classification der Nitrokörper, zur Aufgabe gemacht, die Einwirkung eines und desselben Reductionsmittels auf eine Anzahl

pischer Nitroverbindungen unter möglichst gleichmässigen Umständen zu studiren. Als ein solches Mittel wählte er die Iodwasserstoffsäure, deren Anwendung man, wie bekannt, auf anderen Gebieten schon bedeutende Resultate verdankt.

1. *Chlorpikrin.* Behandelt man diese Substanz nach Béchamp's Methode, so giebt sie Geisse's Versuchen zufolge (*Centralbl. 1859. S. 598*) Methylamin nach der Gleichung $C(NO_2)Cl_3 + 12H = CH_5N + 2H_2O + 3HCl$. Es lag nahe eine ähnliche Zersetzung durch Iodwasserstoff zu erwarten. Chlorpikrin, von dessen Reinheit sich der Verf. vorher durch eine Chlorbestimmung überzeugt hatte, wurde daher mit rauchender Iodwasserstoffsäure in eine Glasröhre eingeschlossen. Schon in der Kälte war eine geringe Einwirkung bemerkbar. Nachdem die Röhre jedoch 24 Stunden lang im Wasserbade digerirt worden war, krystallisirte beim Erkalten reichlich Iod aus, und die von demselben getrennte Flüssigkeit gab beim Verdunsten Iodammonium, aber kein Methylamin. Die Gleichung dieser Zersetzung kann folgendermaassen geschrieben werden $C(NO_2)Cl_3 + 6HI = NH_3 + CO_2 + 3HCl + 6I$ und der Verf. hat dieselbe sowohl qualitativ verificirt, wie er auch die Menge des gebildeten Ammoniaks quantitativ bestimmt hat.

2. *Marignac's Oel* $C(NO)_2Cl_2$. Bringt man diese Substanz mit etwas Iodwasserstoffsäure von 1,58 spec. Gew. in eine Röhre, durch welche ein langsamer, aber constanter Kohlensäurestrom hindurchgeht, den man dann zusammen mit den gasigen Zersetzungsproducten unter einen Glascylinder leitet, der theils mit Quecksilber, theils mit Kalilösung gefüllt ist, und erhitzt man dann diese Röhre im Wasserbade, so beginnt die Einwirkung bei ungefähr 60°. Das hierbei aus der Röhre strömende Gas wird indess von dem Kali verschluckt und erst bei 94° beginnt die Entwickelung von unabsorbirten Gasen. Diese Zersetzung kann ausgedrückt werden durch die Gleichung $C(NO_2)Cl_3 + 7HI = NH_3 + H_2O + 2HCl + 7I + (NO + CO_2)$. In den Cylinder, der das unabsorbirbare Gas enthielt, brachte man zuerst einen Ueberschuss von Sauerstoff (wobei eine starke Absorption stattfand) und dann Pyrogallussäure. Bei jedem Versuche blieb eine veränderliche Menge Gas zurück, das in Wasser leicht löslich war und aus Stickstoffoxydul bestand. Iodwasserstoff gleicht daher in dieser Beziehung dem Schwefelwasserstoffe, denn es kann kaum zweifelhaft sein, dass zuerst Stickoxyd entsteht, das später theilweise reducirt wird. Das Ammoniak wurde quantitativ bestimmt (0,6955 der Substanz gaben 9,59 p. c. Ammoniak. Ber. nach obiger Gleichung 9,71 p. c.). Die anderen Producte der Reaction wurden nur qualitativ ermittelt.

3. *Dinitro-Octylen.* Das Octylen wurde dargestellt durch Einwirkung von Zinkchlorid auf Octyl-Alkohol, und das Nitroproduct $C_8H_{14}(NO_2)_2$ wurde daraus gewonnen durch die Reaction eines Gemenges Schwefelsäure und Salpetersäure auf Octylen. Erhitzt man ein Gemenge von Dinitro-Octylen einige Stunden mit Iodwasserstoffsäure in verschlossenen Gefässen auf 100°, so erhält man folgende Zersetzung $C_8H_{14}(NO_2)_2 + 16HI = C_8H_{16} + 2NH_3 + 4H_2O + 16I$. Lässt man diese Zersetzung bei einer etwas niedrigeren Temperatur

vor, so entsteht daneben ein schweres Oel, wahrscheinlich C_8H_{16}, HI, und zwar manchmal in solcher Menge, dass der charakteristische Geruch des Octylens gar nicht mehr wahrnehmbar ist. Es ist übrigens erforderlich, dass man frisch bereitetes Dinitro-Octylen anwendet, da diese Verbindung sich bei längerer Aufbewahrung verändert unter Bildung von sehr ranzig riechenden Producten, die, mit Iodwasserstoff erhitzt, geringe Mengen von Stickoxyd entwickeln.

4. *Trinitro-Glycerin* mit Iodwasserstoffsäure von 1,50 spec. Gew. erhitzt, zersetzt sich bei einer Temperatur, die noch weit unter 90° liegt, mit grosser Schnelligkeit nach folgender Gleichung $C_3H_5(NO_2)_3O_3 + 9HI = C_3H_8O_3 + 3H_2O + 3NO + 9I$. Ammoniak entsteht hierbei nicht.

5. *Nitrobenzol* giebt mit starker Iodwasserstoffsäure von 1,44 spec. Gew. auf 104° erhitzt gewöhnliches iodwasserstoffsaures Anilin, ohne Ammoniak.

6. *Nitromannit.* Behandelt man diesen Körper bei 81° mit Iodwasserstoffsäure von 1,603 spec. Gew., so tritt eine sehr regelmässige Entwickelung von Stickoxyd, mit etwas Stickoxydul vermengt, ein. Die tiefbraune Flüssigkeit, die man nach Beendigung der Reaction erhielt, wurde einige Zeit lang mit kohlensaurem Blei gekocht, um das freie Iod zu entfernen, und die noch übrige Iodwasserstoffsäure in Iodblei zu verwandeln, dann wurde kalt filtrirt, auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand mit heissem Alkohol ausgezogen, aus dem beim Abkühlen regenerirter Mannit auskrystallisirte. Es bildet sich bei dieser Reaction kein Ammoniak, dagegen scheint in Folge einer secundären Reaction eine kleine Menge eines anderen Körpers aufzutreten, der sich bei 100° braun färbt. Die folgende Gleichung, die die Hauptzersetzung versinnlicht, ist daher in dieser Beziehung nicht ganz vollständig $C_6H_8(NO_2)_6O_6 + 18HI = C_6H_{14}O_6 + 6H_2O + 6NO + 18I$.

7. *Nitroanilin.* Die beiden merkwürdigen Modificationen dieses Körpers stellte sich der Verf. dar, indem er Schwefelammonium auf Dinitrobenzol einwirken liess (α Nitroanilin), oder indem er Nitroacetanilin mit Kali zersetzte (β Nitroanilin). Den Schmelzpunkt des ersteren bestimmte er auf 110,5°, den des letzteren auf 142,2°.

Jede dieser Basen, mit Iodwasserstoffsäure gekocht, verursacht die Abscheidung von freiem Iod und die Entstehung des iodwasserstoffsauren Salzes einer Base, die unzweifelhaft das entsprechende Phenylendiamin ist. Diese schönen Salze unterscheiden sich wesentlich durch ihre Löslichkeit in Iodwasserstoffsäure, indem sich das aus α Nitroanilin entstandene Salz darin mit Leichtigkeit löst, während das β Salz nur schwierig darin löslich ist; auch ist ihre Krystallform verschieden.

Es war nun von Interesse zu untersuchen, ob die beiden Nitroaniline von Iodwasserstoffsäure bei derselben oder bei verschiedenen Temperaturen angegriffen würden. Der Verf. hat dies so ausgeführt, dass er in eine Mischung der Säure und der Base ein Thermometer eintauchte, in einem geeigneten Apparate erhitzte und die Temperaturen verglich, bei welchen der in die Flüssigkeit eingetauchte Theil

Thermometers gerade unsichtbar wurde. Sind bei zwei Versuchen alle übrigen Umstände gleich, so kann eine Fehlerquelle nur in der Anwesenheit von freiem Iod, in der Iodwasserstoffsäure, liegen, wodurch natürlich der Punkt, bei welchem das Thermometer unsichtbar wird, früher eintreten muss. Ganz besonders muss dies aber noch beim βNitroanilin der Fall sein, da nach Hoffmann's Beobachtungen die aus demselben erhaltene Base in Gegenwart oxydirender Substanzen mit grosser Leichtigkeit violette und blaue Farbstoffe entstehen lässt. Man wird daher bei dem βNitroanilin leicht etwas zu niedrige Resultate erhalten. Nach diesen derartig ausgeführten Versuchen wird βNitroanilin bei einer höheren Temperatur angegriffen als αNitroanilin, und zwar muss die Temperatur desto höher sein, je schwächer die Säure ist.

Man kann mit Bestimmtheit annehmen, dass jede Nitroverbindung mit Iodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gew. bei 100° zersetzt wird, indem sich ihr Nitryl $(NO_2)'$ in $(NH_2)'$ oder in $(NO)'$ verwandelt. Gebraucht man für die letzteren beiden Atomengruppen die Ausdrücke Amid und Nitrosyl, so lassen sich die Nitroverbindungen in zwei Klassen ordnen mit Rücksicht auf ihre Reductionsproducte, nämlich in Amidogene und in Nitrosogene, zwischen welchen die intermediäre Klasse der Amido-Nitrosogene steht. Die oben besprochenen Substanzen lassen sich dann folgendermaassen anordnen:

Amidogene	Amido-Nitrosogene	Nitrosogene
Chlorpikrin	Marignac's Oel	Salpetersäure
Dinitrooctylen		α Trinitroglycerin
Nitrobenzol		β Trinitroglycerin
α Nitroanilin		Nitromannit
β Nitroanilin.		

Vergleicht man die beiden Reactionen zusammen, welche die so ähnlich zusammengesetzten Körper Chlorpikrin $C(NO_2)Cl_3$ und Marignac's Oel $C(NO_2)_2Cl_2$ darbieten, so fällt es sofort auf, dass im letzteren blos ein Aequivalent NO_2 sich wie das NO_2 im Chlorpikrin verhält und Amid liefert, während das andere Aequivalent Nitrosyl NO giebt. Man ist daher gezwungen, zwei isomere Formen des Nitryls NO_2 anzunehmen. Diese beiden verschiedenen Nitryle muss man auch in den beiden Nitroanilinen voraussetzen. Denn da man bis jetzt kein Isomeres des Anilins kennt, so lässt sich die Verschiedenheit dieser beiden Nitroanilinderivate nicht durch die Voraussetzung zweier Arten von Amid (NH_2) erklären, und es bleibt nichts übrig, als das durch die Annahme zweier isomerer Formen des Nitryls NO_2 zu versuchen. (*Journal of the Chem. Soc.* [2.] *Vol. 2. p. 153.*)

Die folgende Fortsetzung der Versuche des Verf. bezieht sich besondere auf die beiden Nitrobenzoësäuren. *αNitrobenzoësäure* gewinnt man am sichersten dadurch, dass man gewöhnliche Benzoësäure 18 St. lang mit Salpetersäure kocht und die verdampfende Säure stets wieder ersetzt. Das Product wird durch Wasser gefällt und damit gereinigt. *βNitrobenzoësäure* wurde von Fischer (*Centralbl. 1864. S. 3*) und von

Beilstein und Wilbrand (*Centralbl. 1864. S. 650*) aus rohem Toluol dargestellt und untersucht. Der Verf. adoptirte die Darstellungsweise der beiden letztgenannten Chemiker. Die β Säure löst sich nach dem Verf. in 2630 Thln. Wasser von 14° (die α Säure in 400), ihr Pulver ist sehr elektrisch und ihre Entstehung kann annähernd durch die Gleichung $6C_7H_8 + 17HNO_3 = 5C_7H_6(NO_2)_2 + \beta C_7H_5(NO_2)O_2 + 15H_2O + 3N_2O_2$ ausgedrückt werden, die der Verf. durch Wägung der beiden erstgenannten Producte, des Dinitrotoluols und der β Nitrobenzoësäure verificirt hat, wobei er die wegen der Löslichkeit der letzteren in Wasser nöthigen Correcturen berücksichtigt hat.

Kocht man α Nitrobenzoësäure und β Nitrobenzoësäure mit mässig starker Iodwasserstoffsäure, so wird Iod frei, und es entstehen die entsprechenden Iodwasserstoff-Amidobenzoësäuren, die man dadurch reinigt, dass man die Flüssigkeit eindampft, den Rückstand so lange auf 100° erhitzt, als noch Iod entweicht, dann in Wasser löst, filtrirt und krystallisirt.

Die *α Iodwasserstoff-Amidobenzoësäure* löst sich leicht in kaltem Aether, Alkohol oder heissem Wasser und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln leicht wieder heraus. Es ist eine verhältnissmässig beständige Verbindung.

Die *β Verbindung* löst sich weniger leicht und färbt sich schnell an der Luft, besonders bei etwas höherer Temperatur. Keine dieser Verbindungen giebt mit salpetersaurem Silber eine farbige Reaction, die Nitrobenzoësäuren gehören daher zu der Klasse der Amidogene.

Auf eine ähnliche Weise, wie oben für Nitroanilin beschrieben worden ist, bestimmte nun der Verf. auch bei den beiden Nitrobenzoësäuren die Temperaturen, welche zur Zersetzung derselben durch Iodwasserstoffsäure von verschiedener Stärke nöthig sind. Die Resultate dieser Versuche zeigten auch hier eine bedeutende Differenz zwischen den beiden isomeren Säuren, indem die β Säure zu ihrer Zersetzung eine bedeutend höhere Temperatur erfordert, als die α Säure. Letztere wird z. B. schon bei 103,5° von Iodwasserstoffsäure von 1,439 spec. Gew. zersetzt, während β Nitrobenzoesäure noch nicht bei 116° durch eine Iodwasserstoffsäure von derselben Stärke in eben dem Grade zerlegt wird. Eine Iodwasserstoffsäure von 1,574 zersetzt dagegen beide Nitrobenzoësäuren übereinstimmend bei 91°. Eine Säure von 1,691 spec. Gew. zersetzt die α Säure schon bei circa 82°, die β Säure erst bei circa 91°. Der Verf. hat die Ergebnisse aller seiner Versuche in dieser Hinsicht durch Curven veranschaulicht, die oben gegebenen Beispiele werden indess genügen, die Verschiedenheit in dem Verhalten der beiden Nitrobenzoësäuren bei dieser Reaction zu charakterisiren.

Die Versuche von Wilbrand und Beilstein haben es zweifelhaft gelassen, ob die aus β Azo-Amidobenzoësäure durch salpetrige Säure erhaltene Substanz mit Benzoësäure identisch sei, oder nicht (vergl. *Centralbl. 1864. S. 653*). Die Aehnlichkeit beider ist in der That in Bezug auf Löslichkeit, Schmelzpunkt und Form des Calciumsalzes sehr gross, auch kann der Verf. bestätigen, dass die Aethyläther beider Säuren denselben Geruch besitzen. Um diesen Punkt jedoch mit

Sicherheit entscheiden zu können, unterwarf der Verf. sowohl die gewöhnliche Benzoësäure, wie auch die aus βNitrobenzoësäure (durch Amidobenzoësäure und Azoamidobenzoësäure) erhaltene Benzoësäure der Einwirkung von Salpetersäure. Das Resultat ist hierbei verschieden, je nach dem angewandten Materiale. Gewöhnliche Benzoësäure liefert nämlich weisse Krystalle, die bei 136,3° schmelzen, in 422,2 Th. Wasser von 13° löslich sind und die Zusammensetzung der Mononitrobenzoësäure $C_7H_5(NO_2)O_2$ besitzen. Benzoësäure aus βNitrobenzoësäure giebt dagegen der Hauptsache nach Dinitrobenzoësäure, die bei 201,9° (corr.) schmilzt und die Zusammensetzung $C_7H_4(NO_2)_2O_2$ besitzt (gef. 39,05 C, 2,38 H; ber. 39,62 C, 1,89 H). Letztere wird also bedeutend leichter nitrirt, als die gewöhnliche Benzoësäure.

Lässt man dagegen ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure auf gewöhnliche Benzoësäure bei 100° einwirken, so erhält man zwar bei geringer Dauer der Reaction auch Mononitrobenzoësäure, bei 136,4° (corr.) schmelzend, setzt man jedoch die Reaction länger als sechs Stunden fort, so erhält man ein Product, das seiner Zusammensetzung nach aus Dinitrobenzoësäure besteht und bei 206,7° (corr.) schmilzt. In den Mutterlaugen dieser Dinitrosäure findet sich Mononitrobenzoësäure.

Erhitzt man ein Gemenge von Schwefelsäure, Salpetersäure und βNitrobenzoësäure zusammen einige Stunden lang auf 115°, so fällt Wasser aus der Flüssigkeit einen Niederschlag von der Zusammensetzung der Dinitrobenzoësäure (gef. 39,98 C, 2,39 H; ber. 39,62 C, 1,89 H), dessen Schmelzpunkt der Verf. jedoch bei verschiedenen Darstellungen zu 161,9°, 184,3° und zu 166,5° bestimmte. In den Mutterlaugen findet sich ein ganz gleich zusammengesetzter Körper, der bei 153,1° schmilzt und nachher nur sehr langsam wieder fest wird.

An diese Versuche über das verschiedene Verhalten der Benzoësäuren gegen Salpetersäure schliesst der Verf. endlich einige allgemeine Betrachtungen über Isomerie überhaupt, bezüglich deren wir jedoch auf das Original zu verweisen genöthigt sind. (*Journ. of the Chem. Soc.* [2.] *Vol. 3. p. 319. Decbr. 1865.*)

Patent-Methode zur Darstellung von Roheisen, welches frei von S, P, Cu, Zn, As ist,

von A. K. Kerpely.

Um das Roheisen aus seinen Erzen möglichst rein darstellen zu können, müssen die meisten seiner Verunreiniger noch vor Eintritt in den Eisenheerd in Dampfform übergeführt und der Gassäule beigesellt werden. So lange als z. B. noch S, dieser Stammparasit der Hohofenproducte, sei es als Schwefelmangan oder Schwefelcalcium, in den Heerd gelangt, ist auch die Möglichkeit vorhanden, dass die Schlackendecke, die Trägerin aller nicht flüchtigen Verbindungen einen mit der Menge des verschlackten Schwefels zunehmenden Antheil an das mit

demselben in vielseitige Berührung tretende Roheisen abgiebt und die Bildung von Schwefeleisen veranlasst.

Eine Vereitelung dieser Umstände ist aber leicht dadurch zu erreichen, dass man in der Formgegend oder kurz über derselben eine Atmosphäre unterhält, an deren Zusammensetzung gasförmige Körper, mit der Fähigkeit S, P, As, Cu, Zn ebenfalls in Dampf überzuführen, betheiligt sind. Vielfache Versuche haben nun dem Verf. das Chlor als einen mit dieser Fähigkeit begabten Körper angezeigt. Natürlich kann hierbei von freiem Chlor in der Praxis nicht die Rede sein, sondern man wird solche Verbindungen wählen, deren frei werdende Elemente selbst zum Vortheil des Betriebes ausgenutzt werden können, und die einen geringen Werth besitzen. Zu diesen Verbindungen gehören das Kochsalz, Chlorammonium, die bei der Kupferextraction fallenden Laugen (Eisenchlorür-Chlorid und etwas Salzsäure enthaltend) nachdem sie hierfür passend vorbereitet worden sind, und endlich Chlorkalk.

Wird nun eines dieser Salze mit basischen Oxyden, mit metallischem Eisen, Cu, Al, Ca, bei hoher Temperatur, bei Gegenwart von Kohle, feuchter oder selbst trockener Luft zusammengebracht, so wird dasselbe unter Freiwerden seiner Base sogleich zersetzt. Bei Anwendung von Salmiak bildet das weissglühende Eisen Eisenchlorür, Ammoniak und Wasserstoff, das Calcium Chlorcalcium, Ammoniak und Wasserstoff. Da aber Eisenchlorür bei Gegenwart weissglühender Kohle und atmosphärischer Luft nicht bestehen kann, so muss, während eines Ruhemomentes der chemischen Thätigkeit, für den vorliegenden Fall freies Chlor, Ammoniak und Wasserstoff, bei Anwendung von Kochsalz freies Chlor, Natrium und Wasserstoff (von den Wasserdämpfen des Constitutionswassers herrührend) im Hohofengestell vorausgesetzt und gedacht werden. Diese aber werden, sowie jedes vor der Form freigemachte localer Permanenz unfähige Element ihren verlorenen Begleiter auf dem kürzesten Wege gegen den mehrverwandten einzutauschen bestrebt sein, umsomehr als sämmtliche Gebilde diesem Orte ihrer Entstehung mit einer Geschwindigkeit von 50—200 Fuss in der Secunde entweichen.

Ohne Rücksicht auf den Wassergehalt eines Chlorsalzes erleiden daher jene mit flüchtiger alkalischer Base beim Einblasen vermittelst des Gebläsewindes eine Umsetzung, die sich durch folgende Gleichungen versinnlichen lässt:

$$NaCl + 2C + N + Fe = NaC_2N + FeCl$$
$$\text{und } FeCl + C = FeC + Cl$$

Die Verwandtschaft des Chlors zu den meisten Körpern ist weit grösser als die des Sauerstoffs; Chlor und Schwefel können sich noch bei 90° mit einander verbinden. Das in obiger Gleichung erhaltene FeCl wird daher mit feuerflüssigem oder glühendem Schwefeleisen folgende Umsetzung erleiden:

$$n(FeCl + FeS + C + CO) = (S_2Cl + SCl) + FeC + O$$

Ganz analog ist das Verhalten von Cl und P, Cl und As, Cl und

Ja, wenn es überhaupt irgend einen Körper giebt, welcher P und Fe im Hohofen vollständig zu trennen vermag, so ist es jedenfalls das Cl bei Gegenwart von Kohle, denn auch mit P verbindet sich Cl noch bei 90° und bei gewöhnlicher Temperatur selbst unter Feuererscheinung. Phosphoreisen und Chloralkali geben daher unter den fraglichen Verhältnissen und der stillschweigenden Voraussetzung, dass z. B. bei Anwendung von Salmiak alles freigewordene Ammoniak sogleich zu weiteren Verbindungen disponirt wird, folgende Zersetzungen

$$H_4NCl + 2C + N + Fe = H_4NC_2N + FeCl$$

und $n(FeCl + FeP + C + CO) = (PCl_3 + PCl_5) + FeC + O$

Sollte aber selbst ein Antheil Ammoniak im freien Zustande bei gleichzeitiger Gegenwart von PCl_3 auftreten und die Möglichkeit zu theilweiser Zersetzung des letzteren herbeiführen, so müssen die chlorirenden und kohlenden Einflüsse auf das Eisen und die von den Schwefelverbindungen herrührenden auf den P, sowie die Kürze des von der Form bis in den Heerd zurückzulegenden Weges einer Wiederverbindung des Fe mit P entgegenwirken.

Sehr begierig findet auch die Verbindung des Chlors mit Si statt und nicht minder besitzen die verunreinigenden Metalle Cu, Zn, Sb etc. die erwünschte Fähigkeit, mit Chlor flüchtige Verbindungen einzugehen.

Jeder Tropfen des die Formgegend passirenden Roheisens wird daher unter dem Einflusse des von dem eingetriebenen Chlorsalze entbundenen Chlors einer momentanen Raffinirung unterworfen, ohne dass ihm zur Wiederaufnahme eines Theiles der abgeschiedenen Parasiten Gelegenheit bliebe, denn bei der unvermeidlichen Bildung von CaCl entsteht eine dünnflüssige von verunreinigenden Substanzen ebenfalls ziemlich freie Schlacke, welche obendrein ein rasches Durchsaigern und vollständiges Absondern des Roheisens von derselben ermöglicht.

Bisher hat der Verf. der Einfachheit wegen angenommen, die Einwirkung des Chlors auf S, Cu und P äussere sich nur im nascirendem Zustande des Gases und hat die Vermuthung durchblicken lassen, als entwichen Chlorschwefel, Chlorkupfer schon aus dem Gestellraume und gelangten als solche unverändert bis zur Gicht; nun verweilt aber jede aufgegebene Materialgicht 12—24 und selbst 36 Stunden hindurch im Schachtraume und ist in jeder nur mathematisch denkbaren Region vielfachen Einflüssen der chlorirten Gase ausgesetzt. Durch Zersetzung entstandener Wasserstoff — welcher in der Methode keine geringe Rolle spielt — wird z. B. beim Aufsteigen vielfach Gelegenheit finden mit einer Partie Chlor zu HCl zusammen zu treten, und bei Gegenwart von CuO am sichersten in *statu nascenti* die folgende Wechselverbindung einzugehen: $HCl + CuO = CuCl + HO$

Das Vorkommen von Cu und ebenso von S und P wird somach in einer Region, in welcher bereits gekohltes Eisen aufzutreten beginnt, immer spärlicher werden und mit beendetes Kohlung gänzlich aufhören, oder mit anderen Worten, die Raffinirung wird mit der eintretenden Reduction der Erze ihren Anfang nehmen und noch vor Eintritt des

Eisenschwammes in das tiefere Gestelle beendet sein. Eine Raffinirung vor der Form dürfte sich aber nur auf etwa durchgerollte oder unerreichte Partien beschränken.

Die Doppelverbindungen S, P, Cu, N, C etc. in ihren buntesten Combinationen bilden keinen Gegenstand für weitere Betrachtung, um so mehr aber die Alkalien. Diese finden nämlich schon im Moment ihrer Entbindung reichlich Gelegenheit zur Bildung von Cyansalzen, welche durch ihre bekannte Kohlungsfähigkeit nicht nur diesem Process bedeutenden Vorschub leisten, sondern damit die Schmelsdauer herabsetzen und somit zu erhöhter Production Anlass geben.

Die meisten mit Chlor vor sich gehenden Verbindungen finden unter bedeutender Wärmeentbindung statt; in allen über der Form liegenden Zonen wird daher auch eine entsprechende Temperatur-Erhöhung stattfinden, welche eine durch Verdampfen des Salzes vor der Form eingetretene Wärmebindung mindestens parallelisiren wird.

Dadurch dass bei der Methode des Verf. das Chlorsalz mittelst des Gebläsewindes in den Hohofen getrieben wird, gelangt, bei der angewendeten geringsten Quantität die grösste Menge der zersetzten Substanz zur Wirkung, wohingegen bei dem älteren Verfahren, z. B. Kochsalz der Beschickung zuzusetzen, nicht allein eine Schmelzung desselben schon in einer Region erfolgt, in welcher seine raffinirenden Aeusserungen noch Null sind, sondern die eintretende Glasirung der Erze verhindert auch die rechtzeitige Einwirkung der Gase auf dieselben, und veranlasst in den meisten Fällen einen unregelmässigen Betrieb. Zum Eintreiben des Raffinirmittels hat der Verf. eine durch den Gebläsewind betriebene Büchse construirt, welche per 24 Stunden 50—70 Pfd. durchzusetzen vermag.

Folgendes sind einige Resultate der Methode: Bei kaltem Winde und grauem Holzkohlenroheisen in Reschitza:

Letzter Abstich vor Anwendung des Chlorsalzes			12. Gicht, nach Anwendung des Chlorsalzes		
S	Si	Cu	S	Si	Cu
0,1374	0,2060	0,1190	0,0530	0,0780	0,0345

Bei 280° R. heissem Winde und 40 Proc. Frischschlackenzuschlag. Weisses Holzkohlenroheisen in Reschitza:

			Nach der 16. Gicht mit Chlorsalzen.		
S	Si	Cu	S	Si	Cu
0,1236	0,2350	0,0798	0,0540	0,094	Spur.

In Procenten ausgedrückt wurden verflüchtigt: 56—61 p. c. S, 60—61 p. c. Si, und 71 p. c. Cu.

Ein anderes Roheisen hat der Verf. noch keiner vollständigen Analyse unterworfen, hat jedoch über dessen Verhalten beim Puddeln einen günstigen Bericht erhalten.

Sehr interessant sind die Erfahrungen, welche der Verf. in Bezug auf die Modification der Beschickung bei Anwendung der verschieden-

Chlorsalze gemacht hat. Nicht allein, dass der Grad der Silicirung eine vollständig geänderte Anpassung an die zu erzeugende Roheisenart beansprucht, sondern selbst die Salzgattung muss mit dem Betriebe auf weisses oder graues Roheisen sehr wesentlich geändert werden, so dass man mit dem einen Chlorsalze in jedem Hohofen wohl weisses, aber niemals graues und umgekehrt mit der anderen Salzart wohl graues aber kein weisses Roheisen erhalten kann.

Gelingt es dieser Methode sich Bahn zu brechen, so liegt in ihr die Lösung von vier der wichtigsten Fragen des Eisenhüttenwesens:

1. Liesse sich mit derselben jede sonst mit passenden Eigenschaften versehene Steinkohle, trotz hohen Kiesgehaltes unverkokt und doch unbeschadet der auszubringenden Eisenqualität beim Hohofenbetriebe verwenden.

2. Liessen sich kieshaltige Eisenerze, wenn ihr Halt und ihre geringen Kosten für ihre Verwendung sprechen, ohne Anstand verschmelzen.

3. Könnte die Verwendung von Torfziegeln beim Hohofenbetriebe dort, wo dadurch ökonomische Vortheile zu erreichen sind, in unbegrenztem Maasstabe erfolgen, und endlich

4. Liessen sich kupferhaltige Erze ohne nachtheilige Folgen zu Gute bringen. In der That hat der Verf. mit Rücksicht auf die geringen Kosten, welche eine Entfernung des Cu nach seiner Methode verursacht, ein Verfahren begründet, nach welchem selbst 1—2 pfündige Kupfererze, wenn ihr Eisengehalt auch mindestens 36 p. c. beträgt, im Hohofen billig verschmolzen werden können. Man bringt nämlich einen offenen Gichtgasfang an, welcher in Folge seiner Einrichtung alles Cu als Chlorkupfer in wässriger Lösung aufnimmt, und bei Bedienung durch nur einen Mann dasselbe in feste Form (durch Abdampfen) zu bringen gestattet. (*Berg- u. Hüttenm. Zeitg. Nr. 33. 1865.*)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Einwirkung des Chloriods auf organische Substanzen, von M. Simpson. Ebenso wie nach des Verf. früheren Versuchen *(Centralbl. 1864. S. 159)* Aethylen- und Propylengas sich direct mit Chloriod verbindet, erhält man auch Verbindungen des letzteren mit denjenigen Radicalen, die sowohl ein- als dreiatomig sind.

Zur Verbindung von Chloriod mit Allyliodid braucht man blos beide Körper mit einander zu mischen. Es tritt Erwärmung ein, die Flüssigkeit nimmt durch das Freiwerden von Iod eine braune Farbe an und man erhält eine dunkele ölige Flüssigkeit, die gereinigt fast vollständig zwischen 190° und 215° übergeht. Die Analyse führte zu der Formel $C_6H_5Cl_2I$. Der Verf. nennt die Substanz *Iodobichlorallyl*. Sie ist ein farbloses, in Wasser unlösliches Oel, das süss und beissend schmeckt, entstanden nach der Gleichung: $C_6H_5I + 2\,ClI = C_6H_5Cl, ClI + II$.

Erhitzt man 1 Vol. Aldehydenbromid und 2 Vol. Chloriod in einer zugeschmolzenen Röhre etwa 2 Stunden lang auf 100°, so erhält man ebenfalls ein nach dem Reinigen farbloses, dem vorigen sehr ähnliches Oel, das zwischen 190 und 200° siedet. Seine Zusammensetzung ist C_4H_3BrClI, weshalb es der Verf. *Iodochlorbromaldehyden* nennt.

Versuche, durch Einwirkung von Chloriod auf Allylcyanid den Körper C_6H_5CyClI und aus diesem durch Kali die Säure $C_6H_6O_3$ zu erhalten, ergaben nicht das ge-

wünschte Resultat. Sämmtliches Iod des Chloriods wird dabei nämlich in Freiheit gesetzt, und man erhält beim Eindampfen ein Gemisch von Chlorammonium und eine organische Säure, vermuthlich Crotonsäure. *(Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 136. S. 141. Novbr. 1865.)*

Ueber die Gewinnung der Harnsäure aus Peru-Guano, von Dr. Jul. Löwe. Man erhitzt 1 Gewichtsth. engl. Schwefelsäure in einer Porcellanschaale auf dem Wasserbade und trägt nach und nach 1 Gewichtsth. bei 100° getrockneten und geriebenen Guano's unter Umrühren in die Säure ein, wobei sich viel Kohlensäure und Salzsäure entwickelt. Dann lässt man die zur Ruhe gekommene breiige Masse von Schwefelsäure und Guano so lange auf dem heissen Wasserbade stehen, als dieselbe noch stark nach Salzsäure riecht, verdünnt nach diesem Zeitpunkte mit der 12—15-fachen Menge destillirtem Wasser und lässt in einem geräumigen Gefässe den gelben, durch das Wasser entstandenen Niederschlag sich absetzen. Diese so gewonnene Säure kann man ferner entweder dadurch reinigen, dass man sie in Lauge löst und durch Salzsäure wieder niederschlägt, oder indem man sie nochmals unter denselben Verhältnissen und Bedingungen in Schwefelsäure löst, und gerade so viel Wasser zusetzt, als zur Ausfällung der gelösten Harnsäure erforderlich ist, denn grössere Mengen hinzugesetzten Wassers ertheilen der ausgeschiedenen Säure immer wieder eine gelbliche Farbe, indem das Pigment in einer concentrirten Schwefelsäure löslicher zu sein scheint, als in einer mehr verdünnten.

Dieses Verfahren, das auf der Bildung von Schwefelsäure-Harnsäure beruht, lieferte dem Verf. aus den besseren Guanosorten 14, 16, ja bis 20 p. c. bei 100° getrocknete rohe (gelblich gefärbte) Harnsäure. *(Journ. f. prakt. Chem. Bd. 96. Heft 7. S. 408. 1865.)*

Ueber das Entstehen der Bernsteinsäure im thierischen Stoffwechsel, von G. Meissner und F. Jolly. Füttert man einen Hund mit Fleisch und Fett, so scheidet derselbe stets bernsteinsaures Natron im Harne ab. Bei ausschliesslicher Nahrung von täglich 1 Pfd. Fleisch und $^1/_4$ Pfd. Schweinefett steigerte sich dieser Gehalt bis auf 2 Grm. bernsteinsaures Natron in 800 C.-C. Harn. Dagegen verschwand die Bernsteinsäure im Harne bei ausschliesslicher Pflanzennahrung, sobald der Hund sein eigenes Fett verloren hatte. Die Harnsäure wurde bei Fleischnahrung stets als Natrium- und Ammoniumsalz, bei Pflanzenkost in abnehmender Menge, bei anhaltend gereichter ungenügender Nahrung gar nicht mehr beobachtet. Als der Hund nach anhaltender Fettnahrung Fett verweigerte, führte der Harn viel bernsteinsaures und harnsaures Alkali und viel Allantoin, welches an seinem Krystallgehalte und an seiner Silberverbindung erkannt wurde. Die Bernsteinsäure entsteht im Organismus auch durch Reduction der Aepfelsäure. Füttert man Kaninchen, die bei Wiesenheu und Klee neben Harnstoff viel Hippursäure mit dem Harne absondern, mit Mohrrüben *(Daucus Carotta)*, oder giebt man ihnen geradezu äpfelsauren Kalk, so findet sich im Harne viel bernsteinsaures Kalium, weniger bernsteinsaurer Kalk. Füttert man aber äpfelsaures Natron, so zeigt der Kaninchenharn wenig bernsteinsaures Salz, aber viel kohlensaures Natron. Das Metall des Salzes ist daher hierbei von grossem Einflusse auf die Art der Zersetzung der Säure.

Bei ausschliesslicher Fütterung der Kaninchen mit Mohrrüben verschwindet die Hippursäure fast gänzlich aus dem Harne und wird geradezu von der Bernsteinsäure ersetzt, sofern auch nicht etwa Benzoësäure erscheint. Es geht daraus hervor, dass die Bildung der Hippursäure, und was die Hauptsache zu sein scheint, der Benzoësäure in dem Harne, direct von der Beschaffenheit der Nahrungsmittel abhängig und nicht ein von der Beschaffenheit der Nahrung unabhängiges Charakteristicum des Stoffwechsels im Pflanzenfresser-Organismus ist. *(Zeitschrift für Chemie, Neue Folge, Bd. 1. Hft. 8. S. 230.)*

Versuche und Beobachtungen über die vegetabilischen Fette, von S. Clöez. Die Producte, welche durch Einwirkung von Sauerstoff oder Luft auf fette Oele entstehen, sind bis jetzt noch wenig studirt. Um zur genaueren Kenntniss derselben zu gelangen, hat der Verf. mehrere Reihen von Versuchen unternommen. Die Oele wurden von ihm selbst aus den betreffenden Pflanzensubstanzen aus-

gezogen und dabei unter anderem so genau als möglich der Gehalt der letzteren quantitativ bestimmt. Mehrere Beispiele sind im Originale angeführt.

Ueber die Veränderung Aufschluss zu erhalten, welche die Oele durch den Einfluss der Luft erleiden, wurde von denselben zuvor eine Elementaranalyse gemacht und dann 10 Gr. in flachen Glasschalen, welche mit nicht geleimtem Papiere bedeckt waren, 18 Monate lang im zerstreuten Lichte und bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft stehen gelassen. Von 2 zu 3 Monaten wog man die Schalen, um die Gewichtsveränderung zu bestimmen. Hierbei zeigte sich durchweg eine Gewichtszunahme, und zwar zwischen 2,5 und 8,5 p. c.; allein die Zunahme war keine continuirliche und regelmässige, sondern erreichte ein Maximum und verminderte sich von da ab allmälig. Schon von SAUSSURE haben wir Beobachtungen über die Sauerstoffabsorption der Oele; die Resultate, welche der Verf. erhalten hat, zeigen, dass die Erscheinung nicht so einfach ist, wie SAUSSURE annimmt. Die Menge der entstandenen Kohlensäure entspricht nicht dem vierten Theile des verschwundenen Kohlenstoffes. Der Rest giebt mit dem Wasserstoffe und Sauerstoffe flüchtige Verbindungen von erstickendem Geruche, welche gesammelt werden konnten und in denen sich Essigsäure, Akrylsäure und eine kleine Menge Akrolein nachweisen liessen. *(Compt. rend. T. 61. p. 236. Août 1865.)*

In einer zweiten Mittheilung bespricht der Verf. die Einwirkung des Lichtes und der Wärme auf die fetten Oele. *(Compt. rend. T. 61. p. 321. Août 1865.)*

Ueber das Fluorthallium, von Dr. MAX BUCHNER. Man erhält diese Verbindung durch Auflösen von kohlensaurem Thalliumoxydul in wässriger Fluorwasserstoffsäure bis zur schwach sauern Reaction und Abdampfen der Lösung in einer Platinschale bis zur Trockne. Die weisse Verbindung in Wasser gelöst und der freiwilligen Verdunstung überlassen, lieferte zahlreiche Krystalle, die unter dem Exsiccator getrocknet wurden. Dieselben sind farblos, von starkem Glasglanze, vorwaltend Oktaëder combinirt mit dem Hexaëder. Das Fluorthallium löst sich in $1^1/_4$ Th. Wasser von 15°, in kochendem Wasser noch viel leichter. In Alkohol ist es schwer löslich. Die wässrige Lösung reagirt alkalisch. Beim Erhitzen schmilzt es und verflüchtigt sich; nach dem Erkalten hinterbleibt eine farblose krystallinische Substanz. Durch das Sonnenlicht wird das Fluorthallium allmälig violet gefärbt. An der Luft bleibt es unverändert. Die Formel ist TlFl. Mit überschüssiger Fluorwasserstoffsäure erhält man Krystalle von TlFl,HFl, die stark glänzen, luftbeständig und bei 100° noch unveränderlich sind. *(Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 96. Heft 7. S. 404. 1865.)*

Untersuchung des Muskels auf Kreatin und Kreatinin, von FELIX NAWROCKI. Kreatinin kommt überhaupt gar nicht in den Muskeln (ruhenden sowohl, als tetanisirten) oder höchstens in mikroskopischen Mengen vor, die allenfalls aus dem in denselben rückständigen Blute herstammen können. Während der Muskelarbeit findet keine in Betracht kommende Vermehrung des Kreatins oder Umwandlung desselben in Kreatinin statt. *(Zeitschr. für analyt. Chem. 4. Jahrg. 2. Heft. S. 169.)*

Die chemische Zusammensetzung des Magneteisens aus dem Pfitschthale in Tyrol ist von E. SÖCHTING neuerdings festgestellt worden. Derselbe kann die Formel $\dot{F}e\ddot{F}e$ auch für dieses Vorkommniss bestätigen, während nach WINKLER *(Handb. d. Mineralchemie von Rammelsberg 158)* dieses Meteoreisen auf 1 Aeq. Oxydul ungefähr 2 Aeq. Oxyd enthalten soll. *(Poggendorff's Annal. Bd. 127. No. 1. S. 172. Januar 1866.)*

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 16. Neue Folge. 11. Jahrg. **18. April 1866.**

Inhalt. Ueber das Corydalin, von Herm. Wicke. — Eine etwas verkürzte Darstellungsweise des Rhodanammoniums und einiger anderer Rhodanmetalle, von Ferdinand Braun in Fulda. — Ueber die Umwandlung des Xylols in Toluylsäure und Terephtalsäure, von H. Yssel de Schepper und F. Beilstein. — Verhalten der Chlorsäure und ihre Analyse, von H. Toussaint. — Ueber die Constitution einer aus geschmolzenem Roheisen sich ausscheidenden Substanz, von Dr. Fr. Muck. — Chemische Untersuchung einiger neuen und seltenen Mineralien aus Cornwall, von A. H. Church. — Ueber den weissen Phosphor, von E. Baudrimont. — Ueber die Mohr'sche Kupfertitrirung, von Max v. Wolfskron. — Notiz über das Verhalten des Mesithylens gegen chromsaures Kali und Schwefelsäure, von R. Fittig. — Ueber den Ammoniakgehalt der atmosphärischen Luft, von Prof. A. Müller. — Ueber die Dichloressigsäure, von Maumené. — Litterarische Neuigkeiten.

Ueber das Corydalin,

von Herm. Wicke.

Zur Darstellung dieses zuerst von Wackenroder in den Wurzelknollen von *Bulbocapnus cavus* entdeckten Alkaloids wurden die zerkleinerten Wurzeln mit der 6fachen Menge mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers bei mässiger Temperatur ausgezogen, diese Auszüge mit Bleiessig gefällt, so lange ein Niederschlag entstand, und die Flüssigkeit mit Schwefelsäure vom Blei befreit. Man erhält so eine hellgrüne, stark saure Flüssigkeit. Diese wird nach Scheibler mit einer Lösung von metawolframsaurem Natron versetzt, oder auch, da die Darstellung dieses Salzes in reinem Zustande mit einigem Verluste verbunden ist, mit einer Lösung von phosphorwolframsaurem Natron, welches durch Zusatz von so viel phosphorsaurem Natron zu der Lösung des rohen metawolframsauren Salzes erhalten wird, dass durch Säuren keine Trübung mehr entsteht. Immer aber ist zu beachten, dass die Flüssigkeit stark sauer bleibt, da nur aus einer solchen diese Art der Fällung einen Vorzug vor anderen Fällungsmethoden zu bieten scheint. Der Niederschlag lässt sich leicht durch Decan-

tiren von der Flüssigkeit trennen und abwaschen, er wird dann abgepresst und mit ungeschlämmter Kreide zersetzt. Die Zersetzung geht nicht vollständig in der Wärme vor sich. Man bringt die breiige Masse auf dem Wasserbade zur Trockne und zieht dann wiederholt mit Alkohol aus, so lange durch Gallustinctur noch eine erhebliche Trübung im Auszuge wahrnehmbar ist. Werden diese Auszüge im Wasserbade so weit abdestillirt, dass der Rückstand eine dickflüssige Beschaffenheit hat, und überlässt man diesen 24 Stunden lang der Ruhe, so ist daraus schon der grösste Theil des Alkaloids in sternförmig gruppirten prismatischen Krystallen ausgeschieden. Aus der Mutterlauge dieser Krystallisation erhält man durch weiteres Abdestilliren des Alkohols noch fernere Krystallisationen, bis diese schliesslich zu harzreich werden, um mit Vortheil verarbeitet werden zu können. Man verdampft dann zur Trockne, nimmt mit essigsäurehaltigem Wasser auf, fällt mit Bleiessig, befreit das Filtrat durch HS vom überschüssigen Blei und fällt mit Soda aus. Der ausgewaschene, gepresste und getrocknete Niederschlag liefert in Alkohol gelöst nochmals Krystalle.

Statt mit Wasser kann man die zerkleinerten Wurzeln auch mit siedendem Alkohol ausziehen, den Auszug verdunsten, den Rückstand mit essigsäurehaltigem Wasser ausziehen, den dunkelgrünen Auszug mit Bleiessig reinigen, von überschüssigem Blei durch Schwefelwasserstoff befreien und nun in angegebener Weise mit metawolframsaurem Natron fällen.

Zur Reinigung der so erhaltenen rohen Krystalle wurde ihre essigsaure Lösung mit Soda gefällt, der gut gewaschene und getrocknete Niederschlag nach Müller's Methode in Schwefelkohlenstoff gelöst und die filtrirte Lösung mit wenig salzsäurehaltendem Wasser geschüttelt. Die wässrige Lösung gestand beinahe sofort zu einem Krystallbrei, und nach mehrstündigem Kochen konnte der Verf. die obenaufschwimmenden Krystalle vom Schwefelkohlenstoff durch Abgiessen befreien. Aus der Lösung derselben krystallisirte beim Erkalten das salzsaure Salz in schönen seideglänzenden langen Nadeln, wie Caffeïn aussehend, heraus, während eine gelblich gefärbte Lauge zurückblieb, aus der beim Abdampfen ein stark gefärbtes Salz sich ausschied, das indess mit Leichtigkeit durch Umkrystallisiren gereinigt werden konnte.

Dieser Erfolg veranlasste den Verf., eine neue Portion Wurzeln in der angegebenen Weise mit säurehaltigem Wasser auszuziehen, mit metawolframsaurem Natron zu fällen, den alkoholischen Auszug des mit Kreide zerlegten Niederschlags nach dem Abdestilliren des Alkohols mit essigsaurem Wasser aufzunehmen, um dann mit Soda zu fällen und den Niederschlag mit schwefelkohlenstoff- und salzsäurehaltigem Wasser zu behandeln. Hier zeigten sich indess selbst bei tagelangem Stehen neben Schwefelsäure keine Krystalle; es wurde eine grasgrüne, an den Fingern sogar klebende Flüssigkeit erhalten, und wiederholtes Fällen mit Soda, Auflösen in Schwefelkohlenstoff u. s. w. gab kein günstigeres Resultat, höchstens wurde statt einer grünen allmälig eine gelbe, immer aber noch klebrige Flüssigkeit erhalten. Schliesslich zeigte sich dann

noch, dass der grösste Theil des Corydalins bei dem wiederholten Lösen in Schwefelkohlenstoff in diesem zurückgeblieben und durch die verdünnte Salzsäure im Wesentlichen nur harzartige Masse ausgezogen war. Der Verf. versuchte daher wieder in der alten Weise, durch Umkrystallisiren, die rohen Krystalle zu reinigen, wandte aber einen Alkohol an, dem etwas Aether zugesetzt war. Indem er die jedesmal erhaltenen Krystalle durch Abwaschen mit Aether-Alkohol und Pressen zwischen Fliesspapier von der anhängenden Mutterlauge befreite und wiederholt in Aether-Alkohol löste, erhielt er sehr bald blendend weisse, kurze, prismatische Krystalle. Auf diese Weise entfernt man am leichtesten das die Corydalin-Krystalle begleitende Harz.

Aus concentrirten Lösungen erhält man das Corydalin in kurzen prismatischen Krystallen, während es aus verdünnten in feinen Nadeln anschiesst. Es löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Amylalkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzin und Terpentinöl. Das aus Salzlösungen durch Ammoniak gefällte Corydalin ist in Aether leichter löslich, als das krystallisirte. Die Löslichkeit in Alkohol wird durch harzige Verunreinigungen bedeutend vermehrt. Eine solche Lösung färbt sich beim Erwärmen gelb, während reine Corydalinlösung unverändert farblos bleibt. Ebenso ist die Gegenwart des Harzes von bedeutendem Einflusse auf die Löslichkeit der Salze und ihr Verhalten beim Erwärmen. Das Corydalin löst sich nicht in Wasser und schmilzt auch nicht unter siedendem Wasser zusammen. Die Lösung in Alkohol reagirt stark alkalisch. Wasser fällt aus derselben das reine Corydalin in feinen mikroskopischen Nadeln, während unreine harzhaltige Lösungen nur einen amorphen Niederschlag geben. Der Schmelzpunkt des Corydalins liegt bei 130°; anhaltend einer Temperatur von 110—120° ausgesetzt, färbt es sich gelblich. Das geschmolzene Alkaloid zeigt eine schön braunrothe Farbe und stellt eine harzartig amorphe Masse dar, welche indess bei längerem Stehen durch und durch krystallinisch wird. Bei 180° fängt es an sich zu zersetzen. Das Corydalin für sich ist fast geschmacklos, in Alkohol oder Säuren gelöst schmeckt es bitter. Die Lösung in Alkohol wird durch Gerbsäure flockig gefällt. Der Niederschlag, der durch ätzende und kohlensaure Alkalien in Salzlösungen entsteht, ist in überschüssigem Aetznatron wieder löslich. Folgende Reactionen der Lösungen von Corydalin-Salzen hat der Verf. beobachtet: Schwefelcyankalium, weisser, krystallinischer, in Wasser unlöslicher Niederschlag. — Quecksilberchlorid, weiss, in viel Wasser löslich. — Iodkalium, ebenso. — Lösung von Iodquecksilber in Iodkalium, schwach gelblich weiss, unlöslich in Wasser. — Wässrige Iodlösung, dicker, brauner Niederschlag. — Pikrinsaures Natron, gelb krystallinisch, löslich in viel Wasser. — Chromsaures Kali, ziemlich ebenso. — Metawolframsaures Natron, weiss, flockig, unlöslich in Wasser. — Goldchlorid und Platinchlorid, gelb krystallinisch. Der Niederschlag des letzteren ist in vielem Wasser löslich, bei längerem Stehen scheidet sich das Doppelsalz aber wieder krystallinisch ab. — Concentrirte Schwefelsäure giebt mit Corydalin eine farblose, concentrirte

Salpetersäure eine goldgelbe Lösung, letztere unter Zurücklassen einer braunrothen, harzartig zusammenballenden Masse.

Das Corydalin ist wasserfrei. Seine Analyse ergab die Formel $C_{18}H_{19}NO_4$ (ber. 69,0 C, 6,07 H, 4,47 N; gef. 68,79—68,74 C, 6,31—6,00 H, 4,43 N).

Aethyl-Corydaliniodür entsteht, wenn man Corydalin in Iodäthyl auflöst, schon nach mehrstündigem Stehen, am besten jedoch durch mehrstündiges Erhitzen im zugeschmolzenen Glasrohre bei 100°. Aus der Lösung krystallisirt beim Erkalten eine Menge gelbgefärbter prismatischer Krystalle, die lufttrocken röthlich gelb erscheinen, und sich in Wasser schwierig, leichter in Alkohol lösen. Sie verlieren selbst beim Erhitzen bis auf 180° nichts an Gewicht, darüber hinaus beginnt die Verkohlung ohne vorherige Schmelzung. Die Formel ist $C_{18}H_{19}(C_2H_5)NO_4,I$ (ber. 51,16 C, 5,11 H, 27,09 I; gef. 51,18 C, 5,53 H, 27,08 I).

Durch frisch gefälltes Silberoxyd erhält man aus diesem Körper das freie, stark alkalisch reagirende *Aethyl-Corydalin*, das mit Iodäthyl erwärmt, sich wieder in Aethyl-Corydaliniodür verwandelt. Das Aethyl-Corydalin vermag danach nicht mehr Aethyl aufzunehmen, und es ergiebt sich somit aus der Analyse dieser Verbindung, dass das Corydalin eine tertiäre Aminbase ist. Das Aethyl-Corydalin hat der Verf. übrigens nicht weiter untersucht, dargestellt wurde nur noch das Aethyl-Corydalin-Platinchlorid $C_{18}H_{19}(C_2H_5)NO_4Cl,PtCl_2$, ein schmutzig-gelber unkrystallinischer Niederschlag.

Das Corydalin bildet ein wasserhaltiges und ein wasserfreies *salzsaures Salz*. Ersteres entsteht, wenn man die Base in Schwefelkohlenstoff löst und die Lösung mit salzsaurem Wasser schüttelt. Es krystallisirt aus seinen Lösungen in blendend weissen, büschelförmig gruppirten Nadeln und verliert schon bei zweitägigem Stehen neben Schwefelsäure sein gesammtes Krystallwasser. Die Formel dieses Salzes ist $C_{18}H_{19}NO_4,HCl + 5H_2O$, es löst sich mit Leichtigkeit in kaltem, mehr noch in warmem Wasser und krystallisirt aus seiner heiss gesättigten Lösung beim Erkalten wieder in derselben Form heraus.

Das wasserfreie salzsaure Salz wird erhalten, wenn man Corydalin in erwärmter verdünnter Salzsäure löst und die Lösung zur Krystallisation verdampft. Es bildet kleine blendend weisse Nadeln und löst sich weit schwieriger in kaltem und warmem Wasser, als das vorige. Seine Formel ist $C_{18}H_{19}NO_4,HCl$.

Das *schwefelsaure Salz* $C_{18}H_{19}NO_4,H_2SO_4$ bildet feine weisse Prismen, die nur langsam zu sauren Lösungen löslich sind. Bei 110° färbt sich das Salz gelb, bei 180° schmilzt es zu einer schön safrangelben harzartigen Masse unter Entwickelung empyreumatischer Dämpfe.

Chlorplatinsalzsaures Corydalin ist ein gelber mikroskopisch-krystallinischer Niederschlag, der in viel Wasser löslich ist. Formel: $C_{18}H_{19}NO_4HCl,PtCl_2$ (ber. 41,60 C, 3,85 H, 19,01 Pt; gef. 41,44 C, 3,92 H, 18,78 Pt). Mit Essigsäure und Oxalsäure bildet das Corydalin

ebenfalls gut krystallisirende Salze, die man durch Auflösen in der betreffenden Säure und durch Verdampfen erhält. (*Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 137. Heft 3. S. 274. März 1866.*)

Eine etwas verkürzte Darstellungsweise des Rhodanammoniums und einiger anderer Rhodanmetalle,

von Ferdinand Braun in Fulda.

Man stellte früher das für den Chemiker in Beziehung seiner Zersetzungsproducte bei 145—160° höchst interessante Schwefelcyanammonium dar durch Neutralisation von Ammon oder kohlensaurem Ammon mit Schwefelcyanwasserstoffsäure. Da nun diese Säure, wenigstens in concentrirtem Zustande, nicht sehr beständig ist und auch im Laboratorium sehr wenig gebraucht wird, so musste man sich dieselbe erst durch Destillation von Schwefelcyankalium mit Phosphorsäure darstellen. Diesen Umweg vermied man dadurch, dass man Kupferrhodanür darstellte und dieses mit Schwefelammonium zersetzte. Da das Kupferrhodanür zu seiner Reindarstellung des öfteren Waschens mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure bedarf, so scheint mir statt dessen folgender Weg, den ich zur Darstellung des Rhodanammoniums schon mehrmals anwendete und der auch zur Bereitung mehrerer anderer Rhodanmetalle zu benutzen ist, nicht unpraktisch.

Zunächst kommt es darauf an, sich schwefelsaures Eisenoxyd zu verschaffen. Dieses erhält man, wenn man zu einer Lösung von 10 Th. Eisenvitriol 4 Th. concentrirte englische Schwefelsäure giebt und durch Zusatz von Salpetersäure das Eisenoxydul in Oxyd überführt, oder durch Auflösen von Eisenoxyd in Schwefelsäure so, dass etwas Eisenoxyd überschüssig ist. Dann verwandelt man durch Zusatz von Schwefelcyankalium alles schwefelsaure Eisenoxyd in Eisenrhodanid, so dass man eine Lösung dieses Salzes gemengt mit schwefelsaurem Kali erhält. Um zu erkennen, ob alles Eisenoxyd in Eisenrhodanid verwandelt ist, giesst man von der tiefrothen Flüssigkeit etwas in eine grössere Menge Wasser und setzt Rhodankalium zu. Entsteht noch eine Röthung, so muss noch mehr Rhodankalium zugesetzt werden; ist dies nicht mehr der Fall, so kann eine Prüfung auf überschüssiges Eisensalz nicht schaden. Man bedarf zur Fällung von 200 Th. schwefelsaurem Eisenoxyd 291 Th. Rhodankalium;

$$Fe_2O_3, 3SO_3 + 3K(C_2NS_2)_3 = Fe_2(C_2NS_2)_3 + 3KO, SO_3.$$

Die entstandene Lösung dient zur Bereitung der übrigen Rhodanmetalle. Man schlägt am besten zuerst aus der concentrirten Lösung das schwefelsaure Kali durch Zusatz von Weingeist nieder, kann damit aber auch wohl bis zu Ende der ganzen Operation warten.

Das *Rhodanammonium* erhält man aus der Lösung des Eisenrhodanids, indem man mit kohlensaurem Ammon das Eisenoxyd aus der selben verdrängt. Man setzt so lange von diesem Salze zu, bis d

Flüssigkeit über dem niedergeschlagenen Eisenoxyde farblos erscheint und keine Kohlensäure mehr entweicht. Gegen Ende der Operation verwendet man am besten einen Ueberschuss von kaustischem Ammon. Nach dem Filtriren dampft man im Wasserbade ein, da sich das Rhodanammonium bei 145—160° in Schwefelwasserstoff, Schwefelammon, Schwefelkohlenstoff und Liebig's Melam als Rückstand zersetzt. Will man Krystalle erhalten, so dampft man blos theilweise ein und lässt den Rückstand neben Schwefelsäure verdunsten.

Auch zur Darstellung mehrerer anderer Rhodanmetalle lässt sich das Eisenrhodanid verwenden:

Rhodannatrium erhält man durch Zusatz von Aetznatron oder kohlensaurem Natron statt des kohlensauren Ammons.

Rhodanbarium. Um diesen Stoff darzustellen, muss man die obige Mischung von Rhodaneisen mit schwefelsaurem Kali schon früher von dem letzteren befreien. Dann setzt man Barytwasser zu, wodurch Rhodanbarium und Eisenoxyd entsteht. Man hat nun zu filtriren und bei Ausschluss der Luft einzudampfen.

Rhodanstrontium. Man muss ebenfalls eine von schwefelsaurem Kali freie Lösung von Eisenrhodanid verwenden. Man verfährt dann ebenso, wie bei der Darstellung von Rhodanbarium, nur dass man statt des Baryts Strontian anwendet. Zu der theilweise eingedampften Flüssigkeit kann man noch etwas Weingeist setzen, um jeder etwaigen Verunreinigung durch kohlensaures Kali (entstanden aus übrig gebliebenem KO,SO_3 und $SrO = KO + SrO,SO_3$; das KO hat CO_2 aus der Luft aufgenommen) vorzubeugen.

Rhodancalcium. Ganz ebenso mit Kali zu erhalten, wie das Rhodanstrontium mit Strontian.

Rhodanmagnesium erhält man durch Zersetzung mit gebrannter Magnesia. Man hat zu filtriren und abzudampfen. Das schwefelsaure Kali kann bei diesem Salze auch erst gegen Ende der Operation durch Weingeist getrennt werden.

Ueber die Umwandlung des Xylols in Toluylsäure und Terephtalsäure,

von H. Yssel de Schepper und F. Beilstein.

Beim Oxydiren mit Chromsäure giebt das Xylol, wie Beilstein früher (*Centralbl. 1865. S. 102*) gezeigt hat, Terephtalsäure. Es war nun zu versuchen, wie es sich gegen verdünnte Salpetersäure verhalten würde. Erhitzt man in einem grossen Kolben, der mit einem aufrechtstehenden Kühler versehen ist, Xylol mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. rohe Säure, 3 Vol. Wasser), so scheidet sich schon nach eintägigem Sieden beim Erkalten viel flockige Substanz ab. Man lässt die Einwirkung einige Tage lang fortgehen, filtrirt dann ab und gewinnt aus dem Filtrate durch Uebersättigen desselben mit Soda, starkes Eindampfen und Fällen mit Salzsäure noch mehr von der organischen

Säure. Dieses Product bestand aus einer stickstofffreien und einer stickstoffhaltigen (Nitro-)Säure, die sehr schwierig von einander zu trennen waren, da bei der Destillation mit Wasser viel von der Nitrosäure mit überging und auch durch fractionirtes Krystallisiren der Barytsalze beider Säuren nur annähernd und sehr mühsam eine Trennung zu erreichen war. Die Verff. entschlossen sich daher, mit Aufopferung der Nitrosäure eine Reindarstellung der stickstofffreien Säure dadurch zu versuchen, dass sie das Säuregemisch in concentrirtem Ammoniak lösten und die Nitrosäure durch Schwefelwasserstoff in Amidosäure verwandelten. Dann wurde durch Salzsäure die stickstofffreie Säure gefällt, während die salzsaure Amidosäure in Lösung blieb. Nachdem die erstere dann ein Paar Mal aus Wasser umkrystallisirt worden war, war sie rein zur Analyse und erwies sich als *Toluylsäure* $C_8H_8O_2$ (ber. 70,6 C, 5,9 H; gef. 70,2—70,3 C, 6,2—6,0 H), wahrscheinlich wird die gleichzeitig gebildete Nitrosäure daher Nitrotoluylsäure gewesen sein.

Die reine Toluylsäure lässt sich leicht in schönen Nadeln sublimiren. Sie schmilzt bei 176—177°. Noad fand dagegen den Schmelzpunkt „über 100°", Cannizzaro sogar bei 77—79° (vergl. *Centralbl. 1861. S. 719*), beide also bedeutend niedriger als die Verff. Es rührt dies daher, dass die erstgenannten Chemiker eine durch eine kleine Menge hartnäckig anhaftender Nitrotoluylsäure verunreinigte Säure untersucht haben, und in der That gelang es den Verff. sowohl den Schmelzpunkt von Cannizzaro als auch alle dazwischen liegenden, bis 177°, je nach dem Grade der Reinheit der Säure, zu beobachten. Eine dreimalige Bestätigung dieses letzteren Schmelzpunktes (177°) an Präparaten von verschiedenen Darstellungen lässt daher die Verff. an der Zuverlässigkeit ihrer Beobachtung nicht zweifeln.

Zur weiteren Charakterisirung der Toluylsäure haben die Verff. einige ihrer Salze genauer untersucht. *Toluylsaures Kalium* $C_8H_7KaO_2$, durch Neutralisiren der freien Säure mit Kalihydrat dargestellt, ist in Wasser sehr leicht löslich. Alkohol scheidet das Salz aus der wässrigen Lösung in feinen Krystallen ab. — Das *Calciumsalz* $2(C_8H_7O_2)Ca + 3H_2O$(Ca = 40) krystallisirt in schönen, glänzenden, blendendweissen Krystallen, dem entsprechenden benzoësauren Salze sehr ähnlich. — Das *Magnesiumsalz* $2(C_8H_7O_2)Mg$ (Mg = 24), durch Neutralisiren der freien Säure mit Magnesia gewonnen. In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Toluylsaures Blei und Zink scheinen sich beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser zu zersetzen.

Diese Methode der Darstellung der Toluylsäure aus Xylol ist entschieden eine viel wohlfeilere und bessere, als die bis jetzt bekannte aus Cymol (Römisch-Kümmelöl). Indess leidet dieselbe noch an den Uebelständen, dass das Gemenge der Salpetersäure mit dem Kohlenwasserstoffe so heftig und stossweise siedet, dass meist aller Kohlenwasserstoff aus dem Kühlrohre geschleudert wird, und dass man zweitens die mit auftretende Nitrosäure nur schwierig entfernen kann. Ersterer Uebelstand lässt sich indess, wie die Verff. nach vielen suchen fanden, leicht durch folgendes Verfahren umgehen: i

möglichst grossen Kolben giesst man Salpetersäure, welche mit dem 4fachen (oder auch blos 2fachen) Volumen Wasser verdünnt ist, und darauf eine dünne Schicht von bei 140° siedendem Xylol. Dieser Kolben, welcher nur zur Hälfte gefüllt sein darf, wird mit einem sehr weiten Kühlrohre verbunden und im Sandbade möglichst weit erhitzt, ohne dass die Flüssigkeit ins Sieden kommt. Dadurch geht die Oxydation fast ebenso schnell vor sich, ohne dass man das lästige Stossen zu befürchten hätte. Nach 2tägigem Erhitzen destillirt man den unangegriffenen Kohlenwasserstoff ab und filtrirt die beim Erkalten ausgeschiedene Toluylsäure ab. Durch Zusatz von etwas concentrirter Salpetersäure bringt man die verdünnte Salpetersäure auf die frühere Stärke, giesst den abdestillirten Kohlenwasserstoff darauf und erhitzt wie früher. Nachdem abermals das nicht oxydirte Xylol abdestillirt und die ausgeschiedene Toluylsäure abfiltrirt worden ist, kann man die noch in der verdünnten Salpetersäure gelöste Toluylsäure dadurch gewinnen, dass man die saure Flüssigkeit mit Soda übersättigt, auf ein kleines Volumen abdampft und mit Salzsäure fällt.

Sämmtliche Toluylsäure wird dann getrocknet und destillirt, wodurch man den meisten gelben Farbstoff und sehr viel Nitrosäure entfernt; um alle Spuren der letzteren zu entfernen, kocht man die destillirte Toluylsäure eine Zeit lang mit Zinn und concentrirter Salzsäure. War sehr viel Nitrosäure vorhanden, so schmilzt die Toluylsäure hierbei und wird zuletzt immer consistenter. Man braucht sie endlich nur in Soda zu lösen, mit Salzsäure zu fällen und einmal aus Wasser umzukrystallisiren, um sie chemisch rein vom Schmelzpunkte 176° zu erhalten.

Da bei der Oxydation des Xylols mit Chromsäure Terephtalsäure entsteht, so war zu vermuthen, dass die Toluylsäure, als Zwischenglied beider Substanzen, bei Anwendung heftiger Oxydationsmittel in Terephtalsäure übergehen würde. In der That fanden die Verff. ihre Vermuthung bestätigt. Die durch Einwirkung von Kalium-Dichromat (4 Th.) und Schwefelsäure (5,5 Th.) aus der Toluylsäure erhaltene Terephtalsäure ergab bei der Analyse, wie fast alle Analysen dieser Säure, einen Ueberschuss an Kohlenstoff, der wahrscheinlich auf einen kleinen Gehalt an Toluylsäure zurückzuführen ist.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich die Verschiedenheit der Toluylsäure von der isomeren α Toluylsäure, welche nach Mölzer und Strecker (*Centralbl. 1860. S. 228*) wieder Benzoësäure bei der Oxydation liefert.

Abgesehen von mehr oder weniger Nitrosäure entsteht bei der Oxydation des Xylols mit verdünnter Salpetersäure nur Toluylsäure. Eine Homologe der Oxytolsäure $C_7H_6O_3$ bildet sich nicht. Ueberhaupt erscheint die Bildung dieser letzteren Säure um so auffallender, als bei Anwendung der viel kräftiger oxydirenden Chromsäure aus dem Toluol nur die sauerstoffärmere Benzoësäure gebildet wird. Die Constitution dieser interessanten Säure ist daher noch zu ermitteln.

Fasst man die gewonnenen Resultate zusammen, so gelangt man zu einer sehr einfachen Erklärung aller dieser Erscheinungen: Benzol

widersteht aufs Kräftigste der Oxydation. Im Toluol, welches $C_6H_5(CH_3)$ ist, kann daher nur das Methyl oxydirt werden und man erhält bei der Oxydation mit Chromsäure Benzoësäure, die keiner weiteren Oxydation fähig ist. Im Xylol hat man aber $2CH_3$, und durch die stufenweise Umwandlung des Methyls erhält man zwei Säuren: Toluylsäure und Terephtalsäure:

$$\underset{\text{Xylol}}{C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}} + O_3 = \underset{\text{Toluylsäure}}{C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CO_2H\end{cases}} + H_2O$$

$$\underset{\text{Toluylsäure}}{C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CO_2H\end{cases}} + O_3 = \underset{\text{Terephtalsäure.}}{C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases}} + H_2O$$

(*Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. 137. Heft 3. S. 301. März 1866.*)

Verhalten der Chlorsäure und ihre Analyse,

von H. Toussaint.

Alle Säuren des Chlors mit Ausnahme der Ueberchlorsäure werden in wässriger verdünnter Lösung durch salpetrige Säure reducirt, indem sich Salpetersäure bildet. Dabei entsteht aus chloriger und unterchloriger Säure sofort Chlorwasserstoff, aus Chlorsäure, wenn sie nicht mit einem Ueberschusse von salpetriger Säure zusammentrifft, zunächst chlorige Säure:

$$ClHO_3 + NHO_2 = ClHO_2 + NHO_3$$
$$ClHO_2 + (NHO_2)_2 = ClH + (NHO_3)_2$$

Freies Chlor in wässriger Lösung wird in Chlorwasserstoff verwandelt:

$$Cl_2 + H_2O + NHO_2 = (ClH)_2 + NHO_3.$$

Dieses Verhalten kann zu einer leicht ausführbaren Methode der Bestimmung von Chlorsäure und chloriger Säure benutzt werden. Man wendet zu diesem Zwecke am besten salpetrigsaures Blei an, welches sich durch Einleiten von Kohlensäure in unter Wasser aufgeschlämmtes basisch-salpetrigsaures Salz leicht in verdünnter Lösung in reinem Zustande erhalten, und in gut verschlossenen ganz gefüllten Flaschen lange aufbewahren lässt.

Man kann die Bestimmung entweder auf gewichts- oder maassanalytischem Wege ausführen. Zu ersterem Zwecke wird die zu prüfende Substanz in wässriger Lösung kalt mit einem kleinen Ueberschusse von salpetrigsaurem Blei versetzt, darauf mit Salpetersäure angesäuert, erwärmt und das Chlor wie gewöhnlich als Chlorsilber gefällt. Als Beispiel führt der Verf. eine Analyse des chlorsauren Kalis an. Gef. 29,07 p. c. Chlor; ber. 28,94 p. c.

Um volumetrisch zu verfahren, bereitet man zunächst eine Normallösung von chlorsaurem Kali, welche in 1 C.-C. 0,01227 Gr

(0,0001 Aeq.) chlorsaures Kali enthält. Ferner stellt man eine Lösung von salpetrigsaurem Blei dar, indem man eine ungefähr gewogene Menge basisch-salpetrigsaures Blei zerrieben in Wasser vertheilt, und bei gelinder Wärme solange einen anhaltenden Strom Kohlensäure einleitet, bis das basische Salz beinahe ganz verschwunden und eine gelbe Lösung von neutralem Salze erhalten ist, die sich durch Kohlensäure nicht mehr trübt. Endlich bereitet man passend auch eine Lösung von salpetersaurem Silber von annähernd bekanntem Gehalte.

Man versetzt nun die verdünnte Lösung von chlorsaurem Kali in einer mit eingeriebenem Glasstopfen versehenen Flasche mit einigem Ueberschusse von der Silberlösung (als Index) und säuert mit Salpetersäure stark an. Dann wird die verschlossene Flasche im Wasserbade erhitzt und derselben unter häufigem Schütteln die Lösung von salpetrigsaurem Blei zugesetzt, bis ein neuer Tropfen derselben keine Abscheidung von Chlorsilber mehr bewirkt. Mit der auf diese Weise titrirten Lösung von salpetrigsaurem Blei erlangt man sehr scharfe Resultate, vorausgesetzt, dass weder die Lösung desselben, noch auch die zu prüfende Lösung concentrirt ist, so dass aus derselben keine wesentliche Menge von chloriger Säure als Gas entwickelt werden kann. Auch ist es nicht zweckmässig, eine grössere Menge der titrirten Lösung von salpetrigsaurem Salze länger als auf 8 Tage vorräthig zu halten, da dieselbe in nicht ganz gefüllten Flaschen allmälig verändert wird.

Natürlich kann man umgekehrt auch diese Methode benutzen, um salpetrige Säure zu bestimmen, indem man die Lösung, welche dieselbe frei oder als Salz enthält, stark verdünnt mit überschüssiger Lösung von chlorsaurem Kali von bekanntem Gehalte versetzt, dann mit Salpetersäure stark ansäuert und den Ueberschuss des angewandten chlorsauren Kalis nach Zusatz von salpetersaurem Silber zurücktitrirt.

(*Ann. der Ch. u. Pharm. Bd. 137. Hft. 1. S. 114.*)

Ueber die Constitution einer aus geschmolzenem Roheisen sich ausscheidenden Substanz,

von Dr. Fr. Muck.

Ueber die Bildung des in Rede stehenden Products sind folgende Thatsachen von Johann Müller zu Kronstadt bei Kaschau, der die Erscheinung zuerst beobachtet hat, bekannt gemacht worden: Wenn man das dortige aus Spatheisenstein erblasene Spiegeleisen in Gänseform absticht und verhindert, dass die Schlacke über das Roheisen läuft, dieses demnach eine ganz reine metallische Oberfläche zeigt, so spielt das Eisen, so lange es flüssig ist, an der Oberfläche in ähnlichen Bewegungen, als wenn Würmer sich darauf bewegten. Kurz vor dem Erstarren treten unter gewissen Umständen aus dem Roheisen dunkele Flecke, wie Blasen auf und schwimmen an der Oberfläche. Diese Blätter oder Narben sind nicht Glühspahn, sie besitzen an der Oberfläche

eine glänzend schwarze Farbe, wie Schwarzmangan, auf der Seite gegen das Roheisen hin dagegen ein ganz schlackenartiges Ansehen. Diese Narben sind schon von Robert Richter untersucht worden, und hat dieser bei der Analyse einer Partie ganz reiner Narben folgende Zusammensetzung gefunden:

Kieselsäure	48,74
Manganoxydoxydul	39,45
Eisenoxydul	3,45
Kalkerde	4,21
Magnesia	2,28
Thonerde	0,89
Kupferoxyd	0,12
Schwefelsäure	0,28
Phosphorsäure	Spuren
	99,42

Ueber die Bildung dieser Narben sagt Richter Folgendes: Das Spatheisensteinroheisen zeichnet sich vor anderem Roheisen, das unter übrigens ähnlichen Verhältnissen erblasen wird, vornehmlich durch einen grösseren Gehalt an chemisch gebundener Kohle und Mangan, wie durch einen geringen Gehalt an Silicium aus. Es muss daher eine verhältnissmässig so bedeutende Ausscheidung von Kieselsäure bei Spatheisensteinroheisen auffallen und auf eine besondere Veranlassung zurückzuführen sein. Dass die Kieselsäure und Thonerde oder zunächst Silicium und Aluminium auf ihre gegenseitige Abscheidung wirken, kann nicht wohl angenommen werden, da diese beiden Körper im Spatheisensteinroheisen in relativ geringerer Menge vorkommen, als in jenem Roheisen, bei welchem die in Rede stehende Narbenbildung nicht stattfindet. Da nun das Mangan in den Narben als vorwaltender Bestandtheil sich findet, so kann wohl angenommen werden, dass dasselbe die Veranlassung zur fraglichen Abscheidung sei. Unterstützt wird diese Annahme dadurch, dass ein vorwaltender Mangangehalt zum Charakter des Spatheisensteinroheisens gehört, bei welchem die Narbenbildung sich einstellt, und besonders auch durch die von Heath gemachte Entdeckung, dass durch einen kleinen Zusatz von Kohlenmangan die Güte, besonders die Zähigkeit und Schweissbarkeit des Gussstahls, wesentlich gewinnt. Bekanntlich zeigt der nach Heath's Methode dargestellte Stahl bei der chemischen Untersuchung keinen Mangangehalt; die Wirkung des Mangans kann daher nur in einer Abscheidung fremder, der Beschaffenheit des Stahls nachtheiliger Körper bestehen.

Zur Bewirkung dieser Verbesserung des Stahls genügt es aber nicht, das Mangan im oxydirten Zustande in den Gussstahltiegel zu bringen, man muss es vielmehr im metallischen Zustande zusetzen, in welchem es zunächst mit der ganzen Stahlmasse in Verbindung treten und durch seine leichte Oxydirbarkeit wie durch die starke Verwandtschaft des Manganoxyduls zur Kieselsäure und Thonerde auf die Abscheidung des Siliciums und Aluminiums in der ganzen Stahlmasse

wirken kann. Da nach Brunner das Silicium sich sehr leicht und in verschiedenen Verhältnissen mit dem Mangan zu Siliciummangan verbindet, das bei hoher Temperatur mit dem Roheisen zusammengeschmolzen, bei niederer Temperatur dagegen von letzterem abgeschieden wird, so wird bei dem Abstechen des Roheisens das Siliciummangan sich als specifisch leichterer Körper an die Oberfläche des noch flüssigen Roheisens begeben, und sich dort durch die atmosphärische Luft oxydiren. Ein Gleiches geschieht wahrscheinlich auch mit Siliciumcalcium und Siliciummagnesium.

Diese von Richter angenommenen reinigenden Wirkungen des Mangans haben nun nach des Verf.'s folgenden Untersuchungen nicht nur alle Gründe der Wahrscheinlichkeit für sich, sondern erstrecken sich sogar noch weiter, nämlich auch auf den Phosphor, dessen Entfernbarkeit durch Mangan neuerlich von Caron (*Centralbl. 1863. S. 552*) in Frage gestellt worden war.

Die von dem Verf. untersuchten Narben stammen aus dem zum Zwecke des Verpuddelns erblasenen Roheisen der Concordiahütte bei Sayn, deren Beschickung folgendermaassen zusammengesetzt ist:

44 p. c. Magneteisenstein mit durchschnittlich $^1/_2$ p. c. Mangan
16 - Rotheisenstein mit Spuren von Mangan
16 - Spatheisenstein mit $3^1/_2$ - -
12 - Brauneisenstein mit 7 - -
12 - Puddelschlacken.

Diese Beschickung wird mit einem Zuschlage von 42 p. c. Kalk bei Anwendung von Saarkoaks und heissem Wind (200°) verschmolzen. Die Narben erscheinen als schlackenartige Abscheidungen von schwarzer, ins Grüne spielender Farbe von 3,715 spec. Gew. und von homogenem Aussehen, wenn man von dem schwarzen oxydischen Ueberzuge absieht. Schleift man jedoch ein dickeres Stück (die grösste Dicke scheint 2 Mm. nicht zu übersteigen) senkrecht an, so erscheint die Fläche bei näherer Besichtigung doch nicht völlig homogen, vielmehr unten eisengrau gefärbt, welche Farbe nach oben, der Oxydschicht zu, mehr und mehr dunkel und ins Braune ziehend erscheint.

Das Pulver der Narben wird von heisser Salzsäure unter Gallertentwickelung nur dann zersetzt, wenn es sehr fein gepulvert ist, wobei sich Schwefelwasserstoff entwickelt und der Farbenwechsel eintritt, den man jederzeit beim Auflösen Mangansuperoxyd haltender Eisensteine beobachtet. Beim Verdünnen der heissen salzsauren Lösung mit kaltem Wasser tritt sofort ein schwacher aber ganz deutlicher Geruch nach Phosphorwasserstoff ein. Beim Verdünnen der zuvor erkalteten Lösung tritt der Geruch nicht auf, ein Verhalten, welches vom Phosphoreisen $Fe_{12}P$ angegeben worden ist, bei anderen Phosphoreisenverbindungen scheint dies nicht beobachtet zu sein. Bei weitem der grösste Theil des Phosphors ist indess nicht als Metallverbindung, sondern als Phosphorsäure zugegen. Leitet man über die glühende Substanz Wasserstoff und läset diesen dann durch ammoniakalische Silberlösung gehen, so erhält man in letzterer einen schwarzen Niederschlag, der neben viel Schwefelsilber auch deutlich Phosphorsilber

enthält. Es ist bekannt, dass einzelne phosphorsaure Salze im Wasserstoffstrome geglüht, flüchtige Phosphorverbindungen liefern. Phosphorsaures Eisenoxyd verwandelt sich hierbei zunächst in pyrophosphorsaures Eisenoxydul, und bei Weissgluth entweichen unter gleichen Bedingungen Wasser, Phosphorwasserstoff, phosphorige Säure und Phosphor.

Ein weiterer Beweis für die Präexistenz der Phosphorsäure liegt darin, dass verdünnte kalte Mineralsäuren, ja selbst Essigsäure, beträchtliche Mengen Phosphorsäure ausziehen. Da nun die Phosphorverbindungen des Eisens und Mangans von concentrirten Mineralsäuren nur sehr schwierig, von verdünnten gar nicht angegriffen werden, so ist klar, dass die durch Essigsäure ausziehbare Phosphorsäure sämmtlich fertig gebildetem Phosphat angehörig sein musste, und zwar besteht letzteres aus Manganphosphat, welches, wie sich der Verf. durch einen directen Versuch überzeugte, auch nach dem heftigsten Glühen augenblicklich durch kalte Essigsäure zersetzt wird. Die vorstehenden Versuche müssen daher zu der Annahme führen, dass die vorhandene Phosphorsäure mindestens vorwiegend an Manganoxydul gebunden ist.

Die quantitativen Analysen ergaben folgende Resultate (die Basen sämmtlich als Monoxyde aufgeführt):

	I.	O	II.	O	III.	O
Kieselsäure	31,874	15,612	31,939	16,89	28,731	15,20
Eisenoxydul	39,609	8,855	38,107	8,41	45,873	10,19
Manganoxydul	24,612	5,525	25,876	5,82	21,108	4,74
Kalk	1,580	0,446	1,363	0,39	0,615	0,02
Magnesia	0,150	0,070	0,051	0,02	0,031	0,01
Phosphorsäure	3,401		4,088		4,335	
Schwefel	1,602		1,701		0,824	
	102,828		103,125		101,517	
	$SiO_2 : RO$		$SiO_2 : RO$		$SiO_2 : RO$	
	1,03 : 1		1,15 : 1		1,015 : 1	

Trotzdem in dieser Zusammenstellung alle Basen als Monoxyde aufgeführt sind, so springen doch sofort die Ueberschüsse in die Augen, die nur im Sauerstoffe ihre Quelle haben können, der in Wirklichkeit theils mit Phosphor, Silicium und Schwefel, theils der proportionalen Menge Eisen und Mangan nicht verbunden ist. Trägt man noch den thatsächlich vorhandenen höheren Oxyden Rechnung, so stellen sich die Ueberschüsse immer noch bedeutender heraus. Würde man beispielsweise nur 0,5 p. c. Phosphor mit Eisen zu der früher erwähnten Verbindung $Fe_{12}P$ verbunden annehmen, so würde dies einen Ausfall von 0,96 p. c. machen, und ähnlich würde dies bei Silicium der Fall sein. Man sieht, dass sich die Zusammensetzung der Substanz auf diese Weise mehr und mehr von der eines Singulosilicats entfernt, vielmehr die Sauerstoffzahlen der Basen RO und der Kieselsäure dem Verhältnisse 1 : 2 sich nähern würden, wobei ausserdem noch die mit Phosphorsäure verbundene Menge Basis mit in Rechnung zu bringen ist.

Mit dem auf Wasser zur Analyse III. verwendeten Pulver hat der Verf. nun eine Reihe von Einzelbestimmungen vorgenommen, von welchen wir jedoch hier nur die Resultate mittheilen können. Es geht nämlich aus denselben hervor, dass die näheren Bestandtheile der Narben folgende sind:

1. Ein Silicat von FeO, MnO, CaO und MgO;
2. Phosphormetalle (Eisen und Mangan);
3. Schwefeleisen (FeS), vielleicht auch Schwefelmangan oder Manganoxysulphuret (MnO, MnS);
4. Manganoxydoxydul;
5. Eisenoxydoxydul;
6. Manganoxydulphosphat;
7. Eisenoxyd- oder Manganoxydulsulphat;
8. Unverbundene Kieselsäure;
9. Silicium-Eisen oder -Mangan (?).

Gegen Richter's Entstehungserklärung der Narben lässt sich nichts einwenden. Dass Silicium und Phosphor an Metalle gebunden und nicht in Form von Silicaten und Phosphaten im flüssigen Roheisen gelöst sein konnten, ist einleuchtend, die Nachweisung von Phosphorwasserstoff ist überdies ein directer Beweis dafür. Daraus, dass neben Resten von Phosphormetall Phosphorsäure, neben Schwefelmetall Schwefelsäure vorhanden ist, dass endlich von unten nach oben ein zunehmender Gehalt von höheren Oxyden des Eisens und Mangans stattfindet, geht unzweifelhaft hervor, dass dem ersten Stadium der Oxydation, nämlich der Silicium- und Phosphormetalle zu Silicat und Phosphat weitere Oxydationen, nämlich der Schwefelmetalle zu Sulphaten, Bildung höherer Oxyde folgt, die sowohl als Sauerstoffübertrager wirken, als durch ihre Bildung ein gleichzeitiges Zerfallen eines Antheils von Silicat unter Abscheidung von Kieselsäure zur Folge haben.

Wenn ferner der Beweis geliefert ist, dass die nicht unbeträchtliche Menge Phosphorsäure mit dem Mangangehalte in directester Beziehung steht, so scheint dies mit der oben citirten Arbeit Caron's in Widerspruch zu stehen, nach welcher das Mangan nicht auf Abscheidung des Phosphors aus phosphorhaltigem Eisen wirke. Jedoch dürfte dieser Widerspruch nur ein scheinbarer sein, da Caron z. B. einen Zusatz von 6 p. c. Mangan, und dieses als solches angewandt, nie überschritten, und bei Schmelzen und Erkalten im Tiegel unter ganz anderen Verhältnissen gearbeitet hat, als sie beim Erblasen von Roheisen stattfinden, aus dem die Abscheidung der Narben erfolgt.

(*Journ. f. prakt. Chem. Bd. 96. Heft 7. S. 385.*)

Kleine Mittheilungen.

Chemische Untersuchung einiger neuen und seltenen Mineralien aus Cornwall, von A. H. Church. Der Verf. beschreibt folgende neue Mineralien: 1. einen wasserhaltigen phosphorsauren Ceroxyd-Kalk von der Formel $5\,Ce''\Theta, Ca''\Theta, 2\,P_2\Theta_5 + 8\,H_2\Theta$, oder nach älteren Atomgewichten geschrieben $(\dot{Ce}^5/_6\,\dot{Ca}^1/_6)_3\overset{V}{P} + 4\,\dot{H}$. 2. Eine wasserhaltige phosphorsaure Kalk-Thonerde von der Formel $3\,Ca''\Theta, P_2\Theta_5, Al_2'''\Theta_3 + 3\,H_2\Theta$, oder $\dot{Ca}_3\overset{V}{P} + \dddot{Al}_2\,3\dot{H}$; und 3. ein wasserhaltiges arsensaures Kupferoxyd-Blei, dass der Verf. *Bayldonit* nennt, von der Formel $Pb''\Theta\,3Cu''\Theta, As_2\Theta_5 + 2\,H_2\Theta$. *(Journ. of the Chem. Soc. 2. Ser. Vol. 3. p. 259. Octbr. 1865.)*

Ueber den weissen Phosphor, von E. Baudrimont. Die weisse, undurchsichtige, dünne Kruste, mit der sich der gewöhnliche Phosphor überzieht, wenn er unter Wasser bei nicht zu hellem Lichte aufbewahrt wird, ist weder ein Hydrat, noch ein allotropischer Zustand, noch Folge eines Ueberganges aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand. Sie ist vielmehr gewöhnlicher Phosphor, dessen Oberfläche in Folge einer langsamen Verbrennung durch die im Wasser eingeschlossene Luft unregelmässig gefurcht ist. Diese Veränderung wird durch die Einwirkung des diffusen Lichtes beschleunigt, sie tritt dagegen nicht ein, wenn man den Phosphor in sauerstofffreiem Wasser aufbewahrt. *(Comptes rend. T. 61. p. 857. Novbr. 1865.)*

Ueber die Mohr'sche Kupfertitrirung, von Max v. Wolfskron. Bei der Mohr'schen Methode der Kupfertitrirung — Titriren einer ammoniakalischen Kupferlösung durch bekannte Cyankaliumlösung bis zur Farblosigkeit — sind die angewandten Ammoniakmengen von grosser Wichtigkeit auf die Genauigkeit des Resultates. Es genügt daher nicht, nur immer ein und dasselbe Quantum Ammoniak anzuwenden, sondern es ist nöthig, den voraussichtlichen Halt der Probe in Rechnung zu ziehen, den man in den meisten Fällen, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen, auch wissen kann. Man erhält auf diese Weise Resultate, die billigen Anforderungen durchaus entsprechen. Verdünntere Cyankaliumlösung hat fast in allen Fällen den Vorzug vor der stärkeren. Die Lösung in Salpetersäure giebt in den meisten Fällen bessere Resultate, als die mit Königswasser. Nach dem Versetzen mit Ammoniak darf man nicht gleich filtriren, sondern muss einige Zeit damit warten, namentlich bei Gegenwart von viel Eisen. Mit Salpetersäure versetzte Schwefelsäure liefert bezüglich des scharfen Auftretens des Uebergangspunktes ausgezeichnete Resultate. *(Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen. No. 20. 1865.)*

Notiz über das Verhalten des Mesithylens gegen chromsaures Kali und Schwefelsäure, von R. Fittig. Aus vollständig gereinigtem Mesithylen hat der Verf. durch Oxydation mittels chromsaurem Kali und Schwefelsäure Essigsäure dargestellt. 2 Grm. des Kohlenwasserstoffes lieferten ohne Anwendung grosser Sorgfalt 2,3 Grm. chemisch reinen essigsauren Baryt. Als Zwischenproduct tritt dabei eine krystallisirende, sublimirbare, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Säure auf, die ein sehr schön krystallisirtes Barytsalz bildet. Doch gelingt es nicht, auf diese Weise grössere Massen davon darzustellen, dagegen hofft der Verf. durch Anwendung von verdünnter Salpetersäure als Oxydationsmittel, bessere Resultate zu erzielen. *(Zeitschrift f. Chemie. Neue Folge. Bd. 1. Heft 8. S. 241.)*

Ueber den Ammoniakgehalt der atmosphärischen Luft, von Prof. A. Müller. Zur Ermittelung der Ammoniakmenge, welche Pflanzen direct aus der Luft, ohne Vermittelung atmosphärischer Niederschläge erhalten können, wurden flache weite Glasschalen mit titrirter Schwefelsäure gefüllt und überdeckt mit einem etwas abstehenden Jalousiedache 4 Monate lang auf einem hohen freien Punkte aufgestellt. Nach dieser Zeit fanden sich nur 2 C.-C. Säure, entsprechend 0,028 Grm. Ammoniak pro Quadratfuss neutralisirt, somit nicht ganz 2 Kilogrm. Ammoniak berechnet auf den sächsischen Acker, oder etwas mehr als 4 Kilo auf 1 Hektare. *(Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 96. Hft. 6. S. 339).*

Ueber die Dichloressigsäure, von Maumené. Die chlorirten Aldehyde zerzetsen sich mit Wasser nach folgenden Formeln:

$$C_4H_3ClO_2 + 2HO = C_4H_4O_4 + ClH$$
$$C_4H_2Cl_2O_2 + 2HO = C_4H_2ClO_4 + ClH$$
$$\cdot\ \cdot\ \cdot + \cdot\ \cdot\ \cdot = \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot + \cdot$$
$$C_4Cl_4O_2 + 2HO = C_4HCl_3O_4 + ClH$$

Das dritte Glied, welches Dichloressigsäure entstehen lässt, fehlte bis jetzt. Der Verf. hat nun gefunden, dass sich diese Gleichung auf zwei Wegen realisiren lässt, indem man 1. das Hydrat $C_4HCl_3O_2, 2HO$ in einem Aetherbade auf Silberoxyd einwirken lässt, oder indem man 2. rohes Chloral, das mit schlecht getrocknetem Chlor bereitet ist, der Destillation unterwirft. Dieser Körper fängt bei 85° an zu kochen, die Temperatur steigt ohne Unterbrechung, und wenn man bei 170° die Vorlage wechselt, so erhält man hiernach beinahe reine Dichloressigsäure. *(Compt. rend. T. 61. p. 953. Novbr. 1865.)*

Litterarische Neuigkeiten.

Batka, Johann B., Monographie der Cassien-Gruppe Senna. Prag, Tempsky. 1865. gr. 4. (52 S. mit 5 lith. Tafeln u. 1 chromolith. Karte.) 2½ Thlr.

Dorvault, ..., La pharmacie française en présence de ses réformes. Paris, impr. Bonaventure & Ducessois. 1865. gr. 8. (44 S.)

Extrait de l'Union pharmaceutique.

Hager, Hermann, Das Mikroscop und seine Anwendung. Ein Leitfaden bei mikroscopischen Untersuchungen für Beamte der Sanitäts-Polizei, Aerzte, Apotheker, Schullehrer etc. Mit 100 in den Text gedruckten Abbildungen (in Holzschnitt). Berlin, 1866. J. Springer. gr. 8. (VI, 74 S.) ½ Thlr.

Lemattre, Gustave, Recherches expérimentales et cliniques sur les alcaloïdes de la famille des solanées. Paris, Asselin. 1865. gr. 8. (60 S.)

Extrait des Archives générales de médecine, num. de juillet.

Mulder, E., Leerboek der zuivere en toegepaste scheikunde. I. afdeeling. Zuivere scheikunde. II deelen. 3 stukken Delfth, H. Koster. 1866. gr. 8. (I: VI, 320 S. II, 1: IV, 384 S. II, 2: IV S., S. 385—694 u. XXX S. Mit eingedr. Holzschn.) 14 S.

Pelouze, J., et **E. Fremy**, Traité de chimie générale, analytique, industrielle et agricole. 3. édition, entièrement refondue, avec figures dans le texte. Tome 6. 2. fascicule. Chimie organique. III. Paris, V. Masson & fils. 1865. 8. (S. 497—1012.)

La 3. édition comprendra 6 tomes publiés en 7 volumes. Chaque volume complet: 15 fr. L'ouvrage complet: 100 fr.

Pougnol, A., Méthode pour l'essai des terres arables et application de cette méthode à quelques sols du Pas-de-Calais. (Avec tableau.) Arras, Topino. 1865. Paris, Delagrave & Co. 8. (14 S.) 80 ct.

Reichenbach, Anton Benedict, Die Pflanzen im Dienste der Menschheit. Monographien der wichtigsten Nutzpflanzen des In- und Auslandes in ihrer geschichtlichen, botanischen, chemischen etc. Beziehung. Mit colorirten Stahlstichen. 1. u. 2. Bändchen. Berlin, Wegener. 1866. 8. à ½ Thlr.

1. Der Tabak, seine Verbreitung, Kulturgeschichte und natürliche Beschaffenheit, sein Anbau, seine Fabrikation zu Rauch- und Schnupf-Tabak u. s. w. Mit 1 color. Stahlstich. (VI, 108 S.)
2. Der Weizen, seine natürliche Beschaffenheit, seine Arten und Abarten, sein Anbau etc. Mit 1 color. Stahlstich. (116 S.)

Troost, L., Propriétés et applications du magnésium. Paris, impr. Lahure. 1865. gr. 8. (21 S.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 17. Neue Folge. 11. Jahrg. 25. April 1866.

Inhalt. Reductionsproducte des Isatins, von C. A. Knop. — Ueber Kreatin und Kreatinin, von C. Neubauer. — Ueber die Einwirkung von Natrium auf Aethylidenchlorür, von B. Tollens. — Ueber das krystallisirte Antimonoxyd und dessen Verbindungen, von A. Terreil. — Untersuchungen über den Borsäure-Aether, von H. Schiff und E. Bechi. — Beobachtung über die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure bei Gegenwart von Thonerde, von Knapp. — Ein Beitrag zur Theorie der Extraction des Goldes aus Erzen und Hüttenproducten mittels unterschwefligsaurer Salze, von Max v. Lill. — Ueber die Bestimmung von Kohlenstoff im Stahl, von W. Weyl. — Untersuchung der Gase, die in geschmolzenem Gusseisen und Stahl enthalten sind, von L. Cailletet. — Bestimmung des Kupferoxyds als metallisches Kupfer, von Dr. Alex. Classen. — Hübnerit, ein neues Mineral, von Eug. Riotte.

Reductionsproducte des Isatins,

von C. A. Knop.

Mit der Absicht, sowohl der Constitution der bekannten Reductionsproducte des Isatins (Isatyd, Indin, Hydrindin, Flavindin), wie der Constitution des Indigos selbst, näher zu treten, hat der Verf. die Einwirkung des Natriums in alkalischer und saurer Lösung und die Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf das Isatin untersucht. Die dadurch erzielten Resultate sind: A) *Mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung: Hydrindinsäure* * $C_8H_7NO_2$. Isatin wird in Wasser suspendirt und Natriumamalgam nach und nach in Stücken zugesetzt. Das Isatin löst sich allmälig zu einer dunkelvioletten Flüssigkeit, die mit der Zeit hellbraun, dann gelblich wird, die Flüssigkeit darf nicht zu verdünnt sein und darf auch nicht erwärmt werden. Am passendsten wendet man 50 Grm. Isatin an, die 0,68 Grm. Wasserstoff = 15,64 Grm. Natrium gebrauchen. Man bedarf aber das 4—5fache dieser Menge Natrium, welches zu 5 p. c. im Amalgam enthalten ist.

Wird in einer herausgenommenen Probe durch überschüssige Salzsäure kein Isatin mehr gefällt, so überlässt man die Flüssigkeit einige

* Diese Hydrindinsäure steht in keiner Beziehung zu dem Hydrindin und der früher, in späteren Arbeiten nicht wieder erwähnten Hydrindinsäure Laurent's.

Tage der Ruhe, worauf sich das Natronsalz der neuen Säure in warzenförmigen Krusten ausscheidet. Diese Krystalle werden von der Lauge getrennt, etwas abgewaschen, in 10 Theilen destillirten Wassers gelöst, und die Flüssigkeit nöthigenfalls mit verdünnter Salzsäure neutralisirt. War die Reductionsflüssigkeit zu verdünnt, so erhält man keine Salzausscheidung, man muss dann die ganze Flüssigkeit filtriren und mit Salzsäure unter Abkühlung neutralisiren.

Aus dieser Lösung fällt Chlorbarium das Barytsalz der Hydrindinsäure in gelblichweissen Schüppchen, oder aus verdünnteren Lösungen in ausgebildeten Würfeln, das nach dem Auswaschen mit wenig Wasser zerrieben und durch Schwefelsäure zersetzt wird. Nach vollendeter Zersetzung wird schnell filtrirt und die Lösung im Vacuum concentrirt.

Die Säure krystallisirt in nadelförmigen in Gruppen zusammenhängenden Krystallen, bei mässiger Concentration aber und in Ruhe in ziemlich grossen, gelblichen, durchsichtigen, rhombischen Prismen. (Bezüglich der von Rammelsberg ausgeführten krystallographischen Untersuchung müssen wir auf das Original verweisen.) Aus heissem Alkohol umkrystallisirt, erhält man die Säure in blendend weissen, durchsichtigen Krystallen, die an der Luft beständig sind, sich in 12 Th. kaltem, 6 Th. kochendem Wasser, 15 Th. kaltem und 10 Th. kochendem absoluten Alkohol, sowie in einem Gemische von Alkohol und Aether lösen. Erst bei einer Temperatur über 130° fangen sie an sich zu zersetzen, bei 180° schmelzen sie zu einer violetten Flüssigkeit, die beim Erkalten strahlenförmig erstarrt und noch, wenn auch schwer, vollständig in Wasser löslich ist. Bei 195° setzen sich im Röhrchen Anilintropfen an und das Ganze ist zu einer rosarothen amorphen Masse umgewandelt. Auf Platinblech erhitzt, verbrennen die Krystalle mit russender Flamme unter Geruch nach Anilin. Die Analyse ergab obige Formel (ber. 64,43 C, 4,71 H, 9,39 N; gef. 64,44 — 64,43 — 64,41 C, 5,07 — 4,82 — 4,81 H, 9,23 N). Demnach ist die Hydrindinsäure Isatin + H_2.

Die wässrige Lösung dieser Säure oxydirt sich an der Luft beim Erhitzen schnell, bei gewöhnlicher Temperatur langsamer, indem sie sich allmälig roth färbt. Im ersteren Falle ist das Product Isatin und Indin, im letzteren Falle ein schmutzig dunkelgelbes, in Kali lösliches Pulver, in welchem sich weder Isatin noch Indin nachweisen lässt.

Mit Salzsäure und Schwefelsäure geht die Hydrindinsäure Verbindungen zu gleichen Molekülen ein, die krystallinisch sind. Mit Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. gelinde erwärmt, tritt eine heftige Reaction ein, und auf Zusatz von Wasser scheiden sich röthliche Tröpfchen ab, die nach Nitrobenzol und Bittermandelöl riechen. Hydrindinsaures Silber wird bei 60° gleicherweise zersetzt, indem sich Tropfen von Bittermandelöl ausscheiden. Salpetersaures Silber wird durch die Hydrindinsäure reducirt, in der Flüssigkeit findet sich Isatin. Ammoniak färbt die wässrige und alkoholische Lösung der Säure sofort violet, und fällt beim Kochen einen violet bleibenden wirklichen Farbstoff, der in Salzsäure löslich ist.

Mit den Alkalien und Erden bildet die Hydrindinsäure Salze,

welche der Formel $C_8H_6MNO_2$ entsprechen, dagegen treten bei der Verbindung mit Silber, Blei, Kupfer, Quecksilber zwei Molekule Säure zusammen, um noch ein drittes Atom Wasserstoff gegen Metall auszutauschen, also Salze von der Formel $C_{16}H_{11}M_3N_2O_4$ zu bilden. Dieses merkwürdige Verhalten findet höchstens seine Analogie in der Terebinsäure, obgleich es bei der Hydrindinsäure nicht gelungen ist, auch mit Baryt, Kali, Natron Salze mit 3 Metall darzustellen. Der Verf. betrachtet daher vor der Hand die Säure als eine zweibasische, in welcher noch ein 3. Atom Wasserstoff durch Metall ersetzt werden kann. Es ist möglich, dass unter geeigneten Bedingungen auch noch ein 4. Wasserstoffatom vertreten werden kann. Der Bildung der Salze wegen verdoppelt daher der Verf. die Formel in $C_{16}H_{14}N_2O_4$, wofür auch noch weiter unten zu erwähnende Reactionen sprechen.

Die Salze der Hydrindinsäure sind mit Ausnahme des Natronsalzes in Wasser und Alkohol schwer löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. Sie krystallisiren sehr langsam und werden aus ihren Lösungen durch ein Gemisch von Alkohol und Aether krystallinisch gefällt. Getrocknet sind sie an der Luft beständig, in Lösungen oxydiren sie sich leicht, Ammoniak giebt mit ihnen die charakteristische violette Färbung, welche bei der Säure erwähnt wurde. Bei 130° beginnen die Salze sich zu färben, und weiter erhitzt geben sie Anilin und ein Sublimat von weissen flimmernden Blättchen.

Hydrindinsaures Blei $C_{16}H_{11}Pb_3N_2O_4 + PbHO + 3H_2O$, weisser krystallinischer Niederschlag aus basisch-essigsaurem Bleioxyd und Hydrindinsäure oder deren Natronsalz, der sich sehr leicht durch Oxydation an der Luft färbt, bei 90° braun wird, bei 130° aber noch kein Wasser verliert. — Das *Silbersalz* $C_{16}H_{11}Ag_3N_2O_4 + 5H_2O$ entsteht aus genau neutralen Lösungen von hydrindinsaurem Natron und salpetersaurem Silberoxyd als gelblichweisser krystallinischer Niederschlag. Am Lichte färbt sich das Salz nur sehr langsam, ist aber gegen Wärme und Feuchtigkeit sehr empfindlich und zersetzt sich schon vollständig bei 100°. — Das *Kupfersalz* $C_{16}H_{11}Cu_3N_2O_4 + 5H_2O$ entsteht unter dem Exsiccator aus einer Lösung von hydrindinsaurem Natron mit essigsaurem Kupferoxyd in regelmässigen Rhomboëdern. Es ist sehr beständig, zerrieben von blauer Farbe und verliert bei 100° 1 Aeq. Wasser. — Das *Bariumsalz* $C_{16}H_{12}Ba_2N_2O_4 + 4H_2O$ bildet kleine weisse würfelförmige Krystalle, die sich sonst wie oben im Allgemeinen für diese Salze angegeben wurde verhalten. — Das *Natriumsalz* endlich wird in reinem Zustande aus dem bei der Reduction erhaltenen rohen Salze durch Umkrystallisiren oder durch Fällen mittels Alkohol und Aether aus concentrirter Lösung in silberglänzenden Schüppchen gereinigt. Bei 110° verliert es kein Wasser, zersetzt sich schon bei 120° und giebt bei weiterem Erhitzen in viel höherem Grade wie die übrigen Salze ein weisses, der Benzoësäure ähnliches, Sublimat.

Leitet man in eine kalt gesättigte alkoholische Lösung von Hydrindinsäure einen sehr langsamen Chlorstrom, so scheiden sich sehr bald gelbe nadelförmige Krystalle aus, welche *Chlorhydrindinsäure* $C_8H_5ClNO_2$ sind; bei fortgesetzter Einwirkung fallen dann mehr schmutzig aus-

sehende undurchsichtige Schüppchen in grosser Menge, welche aus *Dichlorhydrindinsäure* $C_8H_5Cl_2NO_2$ bestehen. Ebenso leicht erhält man auch durch Schütteln der wässrigen Lösung der Säure mit überschüssigem Brom rothe Krystalle von *Dibromhydrindinsäure* $C_8H_5Br_2NO_2$ und *Bromhydrindinsäure* $C_8H_6BrNO_2$.

Diese substituirten Säuren sind gleich zusammengesetzt mit Erdmann's β Chlorisatinsäure und β Dichlorisatinsäure, die derselbe durch Behandlung des Chlor- resp. Dichlorisatyds mit Kali erhalten hat. Der Verf. hat nun den Beweis geliefert, dass durch Behandlung des Isatyds mit weingeistiger Kalilauge bei 130° dieses in Isatin (zunächst Isatinsäure) und Hydrindinsäure gespalten wird, gerade wie nach Erdmann das Chlor- oder Dichlorisatyd sich in Chlorisatinsäure und β Chlorisatinsäure oder β Bichlorisatinsäure spaltet, und er schliesst daher aus der Identität der bei dieser Spaltung des Isatyds erhaltenen Säure mit der Hydrindinsäure auch auf die Identität der bei der Spaltung der Substitutionsproducte des Isatyds auf analoge Weise erhaltenen Säuren mit der Chlor- und Dichlorhydrindinsäure.

Das Isatyd wird ferner auch durch Natriumamalgam sehr leicht in wässriger sowohl, wie in alkoholischer Flüssigkeit in Hydrindinsäure übergeführt. Man erhält mit Natriumamalgam und Wasser zunächst eine violette Lösung, die allmälig heller, endlich gelblich weiss wird und nach beendigter Einwirkung eine Lösung von hydrindinsaurem Natron und Natronhydrat bildet.

Das Flavindin Laurent's hat der Verf. trotz der verschiedensten Versuche nicht erhalten können, und er schliesst daher blos aus dem Vergleiche der von Laurent angegebenen Eigenschaften des Flavindins mit denen der Hydrindinsäure, dass beide analog zusammengesetzte, aber sonst verschiedene Körper zu sein scheinen.

Wird der Hydrindinsäure Wasser entzogen, so muss, je nachdem man die einfache oder doppelte Formel derselben annimmt, Indigo oder das ihm polymere Indin entstehen:

$$\underset{\text{Hydrindinsäure}}{C_8H_7NO_2} - H_2O = \underset{\text{Indigo}}{C_8H_5NO}$$

$$C_{16}H_{14}N_2O_4 - 2H_2O = \underset{\text{Indin.}}{C_{16}H_{10}N_2O_2}$$

Am geeignetsten zu diesem Zwecke erwies sich das Glycerin, das mit der Lösung der Säure anhaltend gekocht, sich sehr bald tief roth färbt. Man verdünnt, wenn die Menge des ausgeschiedenen Körpers sich nicht mehr vermehrt, mit Wasser und ein wenig Salzsäure, stellt 24 Stunden bei Seite, filtrirt, wäscht das auf dem Filter bleibende Indin mit kochendem Wasser und trocknet oder löst ohne zu erwärmen in Kalilauge, verdünnt mit Wasser und fällt es aus der Lösung mit Salzsäure. Dieses *Indin* ist ein violet rothes amorphes Pulver, das in Wasser, Alkohol und Aether nicht oder nur schwierig löslich ist. Schwefelsäure löst es unverändert. Beim Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich ohne zu sublimiren; mit alkoholischer Kalilauge gekocht giebt es Hydrindin. Die Analysen stimmten genau mit der theoretischen

Formel $C_{16}H_{10}N_2O_2$ (ber. 73,28 C, 3,81 H; gef. 73,12—73,22 C, 3,85 — 3,89 H), während frühere Analysen ganz erheblich von derselben abweichen. Die Gründe für diese Abweichungen findet der Verf. in der vermuthlichen Existenz zweier Körper Indin mit 10 und 12 Wasserstoff, die als polymer und isomer dem blauen und weissen Indigo betrachtet werden können. Für die Existenz eines Indins mit 12 Wasserstoff sprechen nämlich sowohl die analytischen Zahlen, die LAURENT von seinem Indin erhielt, wie auch die von ERDMANN gefundene Zusammensetzung des Chlorindins und endlich auch die von LIST (vergl. *Limpricht, Lehrbuch S. 984*) beobachtete Formel des Indinkaliums $C_{16}H_{11}KaN_2O_2$. Die sämmtlichen analytischen Daten dieser Chemiker nähern sich vielmehr der Formel eines Indins mit 12 H, wie der eines solchen mit 10 H, so dass man überhaupt wohl nach den üblichen Methoden kein anderes Indin erhalten und gehabt haben wird, als ein solches mit 12 H.

B. *Reduction des Isatins mit Natriumamalgam in saurer Lösung: Isatan.* Man löst Isatin unter Abkühlung in Natronlauge und setzt so viel verdünnte Schwefelsäure zu, dass dieselbe ein wenig vorwaltet. Zu der Flüssigkeit wird dann flüssiges Natriumamalgam und verdünnte Schwefelsäure abwechselnd zugefügt, so dass die Säure stets im Ueberschusse ist; das Gefäss wird abgekühlt. Ist die Flüssigkeit hellgelb geworden, und somit das Isatin reducirt, so neutralisirt man mit Natron und behandelt mit Aether. Aus diesem krystallisirt das Isatin in kleinen weissen Würfeln, welche aus kochendem absoluten Alkohol umkrystallisirt werden. Sie sind unlöslich in Wasser, Salzsäure zersetzt sie nicht, Schwefelsäure löst sie zu einer sehr bald dunkelbraun werdenden Flüssigkeit, aus welcher Wasser harzartige Flocken fällt; kalte Salpetersäure greift sie nicht an, von siedender werden sie in ein violettes Pulver verwandelt. Bei 130° verlieren sie kein Wasser, bis zum Schmelzen erhitzt, werden sie rothbraun, und in dem kälteren Theile des Röhrchens setzen sich rothe Tröpfchen an, die krystallinisch erstarren. Mit Kalilauge erwärmt, scheiden sich beim Erkalten kleine prismatische Krystalle des Kalisalzes ab. Die Analyse ergab die Formel $C_{32}H_{26}N_4O_6$ (ber. 68,32 C, 4,62 H; gef. 68,35—68,41—68,43 C, 4,75 — 4,65 — 4,69 H). Das Silbersalz (dargestellt aus einer alkoholischen Lösung des Isatans mit salpetersaurem Silberoxyd und einigen Tropfen Ammoniak) ist ein weisser Niederschlag von der Formel $C_{32}H_{22}Ag_4N_4O_6$.

Durch weingeistiges Kali zerfällt das Isatan in Hydrindinsäure und einen durch Salzsäure fällbaren harzartigen Körper, den der Verf. *Indiretin* genannt hat, und dessen Formel $C_{16}H_{16}N_2C_4$ ist. Hiernach lässt sich das Isatan betrachten als entstanden aus Hydrindinsäure und Indiretin unter Austritt von 2 Wasser:

$$\underset{\text{Hydrindinsäure}}{C_{16}H_{14}N_2O_4} + \underset{\text{Indiretin}}{C_{16}H_{16}N_2O_4} = \underset{\text{Isatan}}{C_{32}H_{26}N_4O_6} + 2H_2O$$

Der Verf. hält dieses Isatan ungeachtet eines höheren Wasserstoffgehaltes für identisch mit dem Isatan von LAURENT.

Derselbe Körper, das *Indiretin*, entsteht auch, wenn man Isatin (50 Grm.) mit granulirtem Zinn (150 Grm.) und Salzsäure von 1,190 spec. Gew. (600 Grm.) so lange kocht, als noch Wasserstoffentwickelung stattfindet. Die erkaltete Flüssigkeit wird filtrirt, verdünnt, und mit Schwefelwasserstoff das Zinn gefällt. Aus dem Filtrate vom Schwefelzinn wird der Schwefelwasserstoff durch Kohlensäure entfernt, ersteres mit kohlensaurem Natron neutralisirt und so viel Natronhydrat zugesetzt, bis die eintretende röthliche Farbenreaction verschwunden und die Flüssigkeit wieder gelb ist. Man extrahirt wiederholt mit Aether und lässt denselben verdunsten, wobei man einen krystallinischen Harzrückstand erhält, der in Alkohol gelöst und mit Thierkohle entfärbt wird. Die sich allmälig bildenden Krystallnadeln sind einige Tage weich und klebrig, erstarren dann und lassen sich zerreiben. Die Formel des Indiretins ist, wie erwähnt, $C_{16}H_{16}N_2O_4$ (ber. 64,0 C, 5,33 H; gef. 64,11 — 64,19 — 64,06 C, 5,16 — 5,55 — 5,48 H). Die Lösungen dieses Körpers riechen nach Benzoësäureäther und oxydiren sich leicht an der Luft. Mit Silbernitrat und einigen Tropfen Ammoniak erhält man aus der alkoholischen Lösung das Silbersalz $C_{16}H_{14}Ag_2N_2O_4$. Ob das Indiretin entstanden ist nach der Gleichung $2\,C_8H_5NO_2$ (Isatin) + 6 H, oder ob sich bei der Reduction durch Zinn und Salzsäure nur Hydrindinsäure bildet und diese durch die lange Einwirkung des Schwefelwasserstoffes zur Entfernung des Zinns einer weiteren Reduction unterliegt, bedarf noch fernerer Untersuchung.

Schliesslich erwähnt der Verf. noch einen Körper, der ebenfalls bei der Behandlung des Isatins mit Salzsäure und Zinn entsteht. Dampft man nämlich die vom Schwefelzinn befreite Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein, so erhält man ein violetrothes Pulver, das auf 180° erhitzt, sich in gelbe Flittern verwandelt, die gegen Säuren und Alkalien sehr beständig sind und wahrscheinlich eine ähnliche Zusammensetzung wie der Indigo besitzen.

Hieran knüpft Verf. noch einige Bemerkungen über die Darstellung des Isatins: Man nehme 500 Grm. sehr fein zerriebenen Indigo, 1,5 Liter Wasser, erhitze in einer mindestens achtmal so grossen Porcellanschale zum Kochen, entferne vom Feuer und setze 320 Grm. käuflicher roher Salpetersäure von 1,35 spec. Gew. zu, wenn der Indigo durch die Vitriolkörper 45 p. c., 350 Grm. Salpetersäure, wenn er 50 p. c. Indigblau ergab, und zwar dreiste und in so kurzen Zwischenräumen, wie es die aufsteigende Masse nur erlaubt. Der Verf. hat gefunden, dass zu Ende der Operation viel eher schon gebildetes Isatin bei weiterem Zusatze von Säure zerstört, als der letzte Rest von Indigo noch getroffen und oxydirt wird, und dass, wenn man etwas Indigo der Einwirkung entgangen glaubt, es sehr zweckmässig ist, die Masse nach dem ersten Auskochen mit Wasser nochmals mit einer kleinen Menge Salpetersäure zu behandeln. (*Journ. für prakt. Chem. Bd. 97. Heft 2. S. 65. 1866.*)

Ueber Kreatin und Kreatinin,

von C. Neubauer.

Das Kreatin geht nicht blos, wie der Verf. früher gezeigt hat, durch längeres Erhitzen seiner concentrirten wässrigen Lösung auf 100° fast vollständig in Kreatinin über, sondern dieser Uebergang erfolgt auch schon theilweise beim Eindampfen einer verdünnten Lösung von reinem Kreatin. Dieser merkwürdige Uebergang von Kreatin in Kreatinin durch längeres Erhitzen der wässrigen Lösung, sowie die von Liebig beobachteten Thatsachen, der Uebergang von Kreatinin in Kreatin nach längerem Stehen einer mit Kalkmilch versetzten Lösung von schwefelsaurem Kreatinin und die Spaltung des Kreatins in Harnstoff und Sarkosin durch Kochen mit Barytwasser, veranlassten den Verf., das bis jetzt unbekannte Verhalten des Kreatinins beim Erhitzen mit Barythydrat einer näheren Prüfung zu unterwerfen.

Zu diesem Zwecke wurde reines Kreatinin mit der anderthalbfachen Menge reinen Aetzbaryts und einer zur Lösung in der Hitze genügenden Wassermenge in ein Rohr eingeschlossen und dieses 12—18 Stunden im Wasserbade auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres war starker Ammoniakgeruch bemerkbar, und es hatte sich ziemlich viel kohlensaurer Baryt abgeschieden. Letzterer wurde abfiltrirt, aus dem Filtrate durch längeres Erhitzen alles Ammoniak entfernt und darauf durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure der Baryt gefällt. Das sauer reagirende Filtrat wurde im Wasserbade ziemlich weit concentrirt, darauf noch mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt, und als sich nun unter dem Mikroskope Krystallbildung zeigte, über Schwefelsäure gestellt. Es schossen eine ziemliche Menge glasheller, zum Theil wohlausgebildeter Krystalle an, die von der Mutterlauge getrennt wurden. Letztere lieferte nach weiterem Verdunsten eine zweite Krystallisation; schliesslich aber blieb ein syrupdicker Rückstand, der selbst unter der Luftpumpe nicht zum Krystallisiren zu bringen war, sondern zu einer zähen amorphen Masse eintrocknete. Die von mehreren Darstellungen erhaltenen Krystalle wurden durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Sie sind in Wasser und Weingeist leicht löslich, die weingeistige Lösung wird durch Aether nicht gefällt. Die concentrirte wässrige Lösung reagirt schwach sauer. Gegen Chlorbarium, essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Silberoxyd, Chlorcalcium, sowie gegen neutrale Lösung von Chlorzink, sowohl für sich als auch auf nachherigen Zusatz von essigsaurem Natron, verhält sich die Lösung durchaus indifferent. Beim Erhitzen schmilzt die Substanz bei 145° und sublimirt dann in glänzenden Krystallflittern, oder bei geringerer Sorgfalt in öligen Tropfen, die aber später zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarren. Mit Baryt konnte keine Verbindung erhalten werden. Jedoch löste die erwärmte ziemlich concentrirte Lösung nennenswerthe Mengen von frisch gefälltem Silberoxyd und auch Quecksilberoxyd auf. Diese Lösungen reagiren alkalisch. Die schwer lösliche Silberverbindung krystallisirt leicht in glänzenden Krystalldrusen, die sehr leicht lösliche Quecksilberverbindung bleibt nach dem

Verdunsten in kleinen warzigen Krystalldrusen zurück. Mit Salzsäure konnte keine Verbindung erhalten werden.

Die Krystalle enthalten kein Krystallwasser. Ihre Analyse ergab die Formel $C_6H_6N_2O_4$ (ber. 42,1 C, 5,3 H, 24,6 N; gef. 41,5—41,9 — 41,3 C, 5,2 — 5,3 — 5,3 H, 24,6 N) und die Bildungsgleichung dieser Substanz aus dem Kreatinin ist: $C_8H_7N_3O_2 + H_2O_2 = C_6H_6N_2O_4 + NH_3$. Diese Verbindung ist homolog mit dem Hydantoin (Glykolylharnstoff), welches Baeyer durch Einwirkung von Iodwasserstoff auf Allantoin (*Centralbl. 1861. S. 432*) und auf Alloxansäure, sowie durch Einwirkung von Ammoniak auf Bromacetylharnstoff (*Centralbl. 1864. S. 935*) darstellte, und dessen Aethylderivat Heintz beim Erhitzen von Aethylglykokoll mit Harnstoff erhielt (*Centralbl. 1865. S. 449*). Der Verf. bezeichnet daher den Körper als *Methylhydantoin:*

Hydantoin	$C_6H_4N_2O_4$
Methylhydantoin	$C_8H_6N_2O_4$
Aethylhydantoin	$C_{10}H_8N_2O_4$

oder typisch geschrieben

Glykolylharnstoff $N_2\begin{cases}C_2O_2\\C_4H_2O_2\\H_2\end{cases}$ Hydantoin (Baeyer)

Methylglykolylharnstoff $N_2\begin{cases}C_2O_2\\C_4H_2O_2\\C_2H_3H\end{cases}$ Methylhydantoin (Neubauer)

Aethylglykolylharnstoff $N_2\begin{cases}C_2O_2\\C_4H_2O_2\\C_4H_5H\end{cases}$ Aethylhydantoin (Heintz).

Es ist hiernach wohl wahrscheinlich, dass das von Strecker durch Einwirkung von Cyanamid auf Glykokoll u. s. w. erhaltene homologe Glied des Kreatinins, das Glykocyamidin, beim Behandeln mit Barythydrat das Hydantoin selbst geben wird: $C_3H_5N_3O_2$ (Glykocyamidin) $+ H_2O_2 = C_6H_4N_2O_4$ (Hydantoin) $+ NH_3$. Heintz erhielt ferner sein Aethylhydantoin durch Erhitzen von Aethylglykokoll mit Harnstoff auf 120 bis 125°, während ihm bei der gleichen Behandlung von Glykokoll mit Harnstoff nicht das Hydantoin, sondern die Hydantoinsäure resultirte. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass durch Erhitzen von Sarkosin (Methylglykokoll) mit Harnstoff das vom Verf. gefundene Methylhydantoin entsteht, namentlich da, wie weiter unten gezeigt werden wird, bei der Einwirkung von Aetzbaryt auf Kreatin neben Sarkosin und Harnstoff eine nennenswerthe Menge von Methylhydantoin gebildet wird.

Methylhydantoinsilber entsteht, wie schon oben erwähnt wurde, wenn man in einer erhitzten Lösung von Methylhydantoin frisch gefälltes Silberoxyd auflöst, heiss filtrirt und im Dunkeln erkalten lässt. Hat man die rechte, d. h. mässige Concentration getroffen, so erhält man eine massenhafte Krystallisation der Verbindung in dünnen lanzettlichen Blättern, die sich zu schönen Drusen und Sternen zusam-

menlegen. Beim Trocknen über Schwefelsäure bleiben die Krystalle im Dunkeln farblos und zeigen schönen Glanz; bei 100° tritt nach und nach Braunfärbung ein, ohne dass sich der Glanz verliert. Die Bestimmung des Silbergehaltes führte zu der Formel $C_8H_5AgN_2O_4$ (ber. 48,87 Ag; gef. 48,94—48,92—48,76 Ag). Durch Einwirkung von Iodäthyl auf Methylhydantoinsilber lässt sich das Silber nicht durch Aethyl ersetzen.

Methylhydantoinquecksilber. Die Lösung von frisch gefälltem Quecksilberoxyd in einer mässig concentrirten erwärmten Lösung von Methylhydantoin scheidet beim Eindampfen in der Wärme metallisches Quecksilber ab. Nach dem Verdunsten über Schwefelsäure bleibt die Verbindung in mikroskopischen Krystallen zurück, die in Wasser ungemein leicht löslich sind.

Bei der Einwirkung von Aetzbaryt auf Kreatin erhielt Liebig bekanntlich neben Sarkosin und Harnstoff einen Körper, der seiner geringen Menge wegen sich der Analyse entzog. Die von Liebig angegebenen Eigenschaften dieses Körpers stimmen indess so genau mit dem Verhalten des durch Einwirkung von Aetzbaryt auf Kreatinin entstehenden Methylhydantoins überein, dass der Verf. von vornherein von der Identität beider Körper überzeugt war. Zur Darstellung dieser Substanz wurden 16 Grm. Kreatin in concentrirter wässriger Lösung mit 160 Grm. Aetzbaryt so lange in einem Kolben gekocht, bis die zuerst starke Ammoniakentwickelung fast ganz nachgelassen hatte. Aus dem heissen, zuvor verdünnten Filtrate wurde hierauf durch Kohlensäure der überschüssige Baryt gefällt, die Flüssigkeit dann auf dem Wasserbade concentrirt, darauf die letzte Menge des Baryts (der durch Kohlensäure nicht ganz zu entfernen gewesen war) mit Schwefelsäure ausgefällt, und endlich das Filtrat bis zum Syrup verdunstet. Zur Abscheidung des Sarkosins wurde der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt, wiederum bis zum Syrup concentrirt und dieser mit absolutem Alkohol übergossen. Beim Reiben mit einem Glasstabe erstarrte der syrupartige Rückstand zu einem weissen Krystallbrei von schwefelsaurem Sarkosin, das auf einem Filter gesammelt, mit absolutem Alkohol gründlich ausgewaschen und schliesslich aus der zehnfachen Menge heissen Alkohols umkrystallisirt wurde.

Das alkoholische Filtrat wurde nach Zusatz von Wasser mit kohlensaurem Baryt versetzt und auf dem Wasserbade der Weingeist verjagt. Eine geringe Menge von Baryt ging hierbei in Lösung. Die von den Barytsalzen abfiltrirte klare Lösung wurde dann auf dem Wasserbade zur Syrupsconsistenz verdampft, worauf sich bei ruhigem Stehen farblose säulenförmige Krystalle abschieden. Zurück blieb schliesslich eine dicke, sauer reagirende Mutterlauge, wie dieselbe auch aus dem Kreatinin durch Einwirkung von Baryt erhalten wurde. Die Eigenschaften dieser Krystalle stimmten genau mit denen des Liebig'schen Products und denen des Methylhydantoins überein, wie auch die Analyse der Krystalle selbst und ihrer Silberverbindung mit der des Me

thylhydantoins und dessen Silberverbindung eine genaue Uebereinstimmung zeigte.

Der durch Einwirkung von Aetzbaryt auf Kreatin neben Sarkosin entstehende Körper ist demnach identisch mit dem aus Kreatinin auf dieselbe Weise erhaltenen, d. h. dem Methylhydantoin. Die Bildung des Methylhydantoins aus dem Kreatin erklärt sich einfach nach der Gleichung: $C_8H_9N_3O_4 - NH_3 = C_8H_6N_2O_4$. (*Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 137. Heft 3. S. 288. März 1866.*)

Ueber die Einwirkung von Natrium auf Aethylidenchlorür,

von B. Tollens.

Zu den interessantesten Fällen von Isomerie gehören die beiden parallelen Reihen der Derivate des Aldehyds und des Aethylenoxyds. Da zu vermuthen ist, dass die Verschiedenheit in den Eigenschaften dieser Verbindungen von der verschiedenen Constitution der darin enthaltenen Radicale C_2H_4 herrührt, so war es von Interesse, die Eigenschaften der betreffenden isolirten Radicale C_2H_4 zu vergleichen.

Nach Wanklyn und Thann (*Centralbl. 1860. S. 95*) kann man aus der Verbindung des Aethylens mit Iod oder Brom das Aethylen mit Hülfe von Natrium abscheiden, und es war daher zu erwarten, dass sich das Aethyliden in ähnlicher Weise würde abscheiden lassen. Zum Ausgangspunkte der Untersuchung wählte der Verf. das Chloräthylchlorür, welches nach Beilstein (*Centralbl. 1859. S. 848*) identisch ist mit dem Aethylidenchlorür von Wurtz und Geuther (*Centralbl. 1858. S. 317*), was bei den entsprechenden Bromverbindungen nach Caventou's Beobachtung (*Centralbl. 1861. S. 689*) nicht der Fall ist.

Das Chloräthylchlorür wurde nach Regnault's Methode dargestellt, und der Verf. benutzte die nach wiederholtem Fractioniren bei 58—60° übergegangene Flüssigkeit, von deren Reinheit er sich durch zwei Chlorbestimmungen überzeugte. Dieselbe wurde mit Natrium in zugeschmolzenen Röhren zuerst im Wasserbade, dann auf 180—200° drei Stunden lang erhitzt. Das beim Oeffnen der Röhren entweichende Gas leitete der Verf. durch drei Liebig'sche Kugelapparate, deren erster mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung, der zweite mit Schwefelsäure, und der dritte mit Brom gefüllt war.

Das entweichende Gas bewirkte in der Kupferlösung einen blutrothen, oder in einer ammoniakalischen Silberlösung einen gelben Niederschlag, welche beide nach dem Trocknen explodirten. Die Eigenschaften derselben stimmten vollständig mit denen der Acetylenverbindungen überein. Die Entstehung des Acetylens ist sehr leicht erklärlich durch Einwirkung von Natronhydrat, dessen Gegenwart kaum zu vermeiden ist, auf die Verbindung $C_2H_4Cl_2$; es wird sich zuerst Vinylchlorür, dann Acetylen bilden. Ein directer Versuch zeigte, dass mit Aetznatron aus Chloräthylchlorür bei 180—200° ein Gas entwickelt wird, das

mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen blutrothen Niederschlag giebt.

In dem Bromapparate sammelte sich ein Bromür an, welches nach dem Reinigen die Eigenschaften des Aethylenbromürs besass. Es siedete zum grössten Theile bei 130—136° und erstarrte augenblicklich beim Einbringen in eine Kältemischung. Die Analyse ergab die Formel des Aethylenbromürs (ber. 12,76 C, 2,13 H; gef. 12,48 C, 2,10 H).

Das aus dem Bromapparate entweichende Gas brannte mit kaum leuchtender Flamme und bestand aus einer Mischung von Wasserstoff mit einem kohlenstoffhaltigen Gase, wahrscheinlich Aethylwasserstoff. Vor dem Eintritte in den Bromapparat brannte es mit leuchtender, schwach grün umsäumter Flamme und brachte beim Verbrennen über Silberlösung eine Trübung hervor, enthielt also Chlor, wahrscheinlich Vinylchlorür.

Das ursprüngliche Gas bestand also aus Acetylen, Aethylen, Vinylchlorür, Aethylwasserstoff und wahrscheinlich freiem Wasserstoff. Eine über Quecksilber aufgefangene Probe ergab: durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung wurden absorbirt 4 p. c. (Acetylen); durch rauchende Schwefelsäure wurden absorbirt $15^1/_2$ p. c. (Aethylen). Durch Einwirkung des Natriums auf beim Einbringen kaum zu vermeidende Feuchtigkeit, oder auch durch eine Substitution von Wasserstoff durch Natrium im Aethylidenchlorür, analog der von Geuther (*Centralbl. 1864. S. 230*) und Frankland und Duppa (*Centralbl. 1865. S. 589*) beobachteten Einwirkung von Natrium auf Essigäther kann der Wasserstoff entstanden sein, und wohl durch Substitution von Chlor durch Wasserstoff der Aethylwasserstoff. Ein anderer Theil des Wasserstoffs ist durch Wirkung des Natriums auf beim Erhitzen freiwerdendes Salzsäuregas entstanden, das beim Erhitzen des Aethylidenchlorürs für sich, oder besonders mit festen, wie es scheint wärmeleitenden Körpern, stets sich abspaltet.

Beim Erhitzen des Aethylidenchlorürs mit Zink auf 200° wurde viel Kohle ausgeschieden und eine grosse Menge Gas gebildet, welches der Hauptmasse nach aus Salzsäure bestand. Dasselbe fand statt mit Kupfer, und in geringerem Maasse mit Bimsstein. Acetylen war im Gase nicht nachzuweisen.

Erhitzt man Aethylidenchlorür für sich vier Stunden lang auf 175°, und darauf eine Stunde auf 215°, so bleibt es vollkommen unverändert, und es ergiebt sich also aus den mitgetheilten Versuchen, dass das Aethylidenchlorür durch Erhitzen für sich zwar nicht in Aethylenchlorür umgewandelt wird, dass es sich aber gegen Natrium und Natronhydrat wie Aethylenchlorür verhält, indem sich mit Natron Acetylen und mit Natrium ein Gas von der Zusammensetzung C_2H_4 bildet, welches sich gegen Brom identisch verhält mit gewöhnlichem Aethylen. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 137. Heft 3. S. 311. März 1866.*)

Ueber das krystallisirte Antimonoxyd und dessen Verbindungen,

von A. Terreil.

Verbrennt man metallisches Antimon oder röstet man Schwefelantimon, so entsteht Antimonoxyd nur in prismatischer Krystallform. Oktaëdrisches Oxyd entsteht nur bei vorsichtiger Sublimation des ersteren in nicht oxydirenden Gasen. Behandelt man prismatisches Antimonoxyd mit Schwefelammonium, so färbt es sich schnell rothbraun und löst sich langsam auf. Dagegen bleiben die oktaëdrischen Krystalle in demselben Reagens vollkommen weiss und glänzend, sobald man sie nicht vorher zu einem feinen Pulver zerrieben hat. Auch löst sich das prismatische Oxyd viel leichter in Säuren und Alkalien, als das oktaëdrische. Die Dichtigkeit des ersteren bei 15° ist 3,72, die des zweiten 5,11; damit stimmt die Dichtigkeit der natürlichen Oxyde überein, indem der Verf. sich durch sorgfältige Versuche überzeugte, dass dem natürlichen prismatischen Oxyd (aus Algier) die Dichte 3,70, und dem natürlichen oktaëdrischen Oxyd (ebenfalls aus Algier) die Dichte 5,0 zukommt.

Die krystallinischen Niederschläge, die sich aus alkalischen Lösungen des Antimonoxyds bilden, sind Verbindungen des letzteren mit Alkali. Der Verf. untersuchte ein neutrales Salz: $NaO, Sb_2O_3, 6\,HO$ und ein saures $NaO\,3(Sb_2O_3), 2\,HO$. Beide Salze erscheinen in kleinen oktaëdrischen Krystallen, die Polarisationserscheinungen zeigen. Das neutrale Salz wird durch Schwefelammonium nicht verändert, während letzteres das saure Salz augenblicklich zersetzt und langsam, aber vollständig auflöst. Das neutrale Salz ist in kochendem Wasser etwas löslich, seine Lösung fällt salpetersaures Silberoxyd weiss. Der Niederschlag ist in verdünnter Salpetersäure löslich, Ammoniak färbt ihn zuerst tiefbraun, und löst ihn dann auf.

Die Lösung des neutralen Salzes wird durch Schwefelwasserstoff gelb gefärbt, aber nicht gefällt, wenn man sie vorher nicht sauer gemacht hat. Eisenoxydsalze werden durch die Lösung dieses Salzes gelblich weiss gefällt, essigsaures Blei weiss, schwefelsaures Kupfer bläulich weiss, salpetersaures Quecksilberoxydul weiss. Alle diese Niederschläge sind in Salpetersäure löslich. (*Compt. rend. T. 62. p. 302. Févr. 1866. — Bull. de la Soc. chim. Févr. 1866. p. 84.*)

Untersuchungen über den Borsäure-Aether,

von H. Schiff und E. Bechi.

Während nach einer früheren Arbeit der Verff. (d. Jahrg. S. 24) die unteren Glieder der Alkoholreihe $C_nH_{2n+2}O$ mit Borsäure drei Aether nach den allgemeinen Formeln $BEtO_2$, BEt_3O_3 und B_3EtO_5 bilden können, ist dies mit den höheren Gliedern derselben Reihe nicht der Fall. Erhitzt man Cetylalkohol mit wasserfreier Borsäure, so bildet

sich der *Borsäure-Cetyläther* nach der Gleichung $B_2O_3 + 2C_{16}H_{34}O = 2B(C_{16}H_{33})O_2 + H_2O$, den man mittels wasserfreien Aethers von der überschüssigen Borsäure trennt. Dieser *Borsäure-Cetyläther* schmilzt bei 58° und erstarrt zu einer weissen krystallinischen Masse, die an der Luft wenig veränderlich ist und sich nur schwierig durch kaltes Wasser zersetzt. Eine andere Verbindung scheint der Cetylalkohol mit Borsäure nicht bilden zu können.

Ebenso konnten die Verff. mit Glycerin nur einen *Borsäure-Glycerinäther* erhalten, der sich nach der Gleichung $B_2O_3 + 2C_3H_8O_3 = 2B(C_3H_5)O_3 + 3H_2O$ bildet. Er stellt eine gelbe, glasige, sehr hygroskopische Masse dar, die sich leicht mit heissem Wasser zersetzt, dagegen von Alkohol bei 100° nicht verändert wird. Dieser Aether schmilzt sehr allmälig und ist bei 170° noch ziemlich fest.

Diese beiden besprochenen Aether können sofort im Zustande der Reinheit erhalten werden, weil sich die Reaction auf die Bildung dieses einen Productes beschränkt. Dasselbe ist jedoch beim Phenylalkohol nicht der Fall. Die primäre Reaction ist zwar den vorigen ähnlich, indem sich ein Borsäure-Phenyläther nach der Gleichung $B_2O_3 + C_6H_6O = B(C_6H_5)O_2 + BHO_2$ bildet, es ist aber unmöglich, den Körper auf diese Weise rein zu erhalten. In höherer Temperatur vereinigt sich nämlich dieser Aether direct mit einem Molekül wasserfreier Borsäure, indem er Borsäurehydrat zersetzt und einen *dreifach Borsäure-Phenyläther* $B_3(C_6H_5)O_5$ bildet, nach der Gleichung $2B(C_6H_5)O_2 + 2BHO_2 + B_2O_3 = 2B_3(C_6H_5)O_5 + H_2O$. Dieser dreifach Borsäureäther ist eine glasige, geruchlose, an der Luft wenig veränderliche Masse, die das Material abgiebt, um den einfach Borsäure-Phenyläther in grösserer Reinheit darzustellen. Eine alkohol. Lösung des dreifach Borsäureäthers zersetzt sich nämlich bei längerem Kochen nach der Gleichung $B_3(C_6H_5)O_5 + 3C_2H_6O = B(C_6H_5)O_2 + B(C_2H_5)_3O_3 + BH_5O_3$. Da der einfach Borsäure-Phenyläther nicht destillirbar ist und ohne Zersetzung auf 250° erhitzt werden kann, so kann man ihn durch Destillation von dem Borsäure-Aethyläther befreien. Der *einfach Borsäure-Phenyläther* bildet bei 30° eine klebrige, zähe, bei 0° eine feste Masse, die schwach nach Phenylalkohol riecht. Ueber 300° zersetzt er sich in dreifach Borsäure-Phenyläther und in zweifach Borsäure-Tetraphenyläther $5B(C_6H_5)O_2 = B_2(C_6H_5)_4O_5 + B_3(C_6H_5)O_5$, gleichzeitig bildet sich eine kleine Menge einer dichten Flüssigkeit, die stark nach Geranium riecht und zwischen 250° und 300° siedet. Sie ist Phenyläther, entstanden nach der Gleichung: $3B(C_6H_5)O_2 = B_3(C_6H_5)O_5 + (C_6H_5)_2O$.

Der *zweifach Borsäure-Tetraphenyläther* ist eine dichte Flüssigkeit von 1,13 spec. Gew. bei 0°, goldgelb, bei einer über dem Quecksilber-Thermometer liegenden Temperatur unter geringer Zersetzung destillirend.

Die Eigenschaft des Cetyl-, Glycerin- und Phenylalkohols, bei der primären Reaction Borsäure-Aether mit einem Atom Alkoholradical zu bilden, hängt unzweifelhaft von der Temperatur ab, bei welcher die Reaction stattfindet. Die Temperatur ist zu hoch, um die

Bildung des Hydrats BH_3O_3 zu erlauben, aber sie gestattet die Bildung des Hydrats BHO_2, wozu die Zersetzung von nur einem Aequivalent Alkohol nöthig ist.

Bemerkt zu werden verdient noch, dass der Cetyl-, Glycerin- und Phenylalkohol Borsäure-Aether unter directer Elimination von Wasser bilden können, während bei Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol, bei denen in primärer Reaction Aether mit drei Alkoholradical entstehen, Wasser nur unter der Form von Borsäurehydrat ausgeschieden wird.

(*Compt. rend. T. 62. p. 397. Févr. 1866.*)

Kleine Mittheilungen.

Beobachtung über die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure bei Gegenwart von Thonerde, von Knapp. Der Verf. entdeckte bei der Untersuchung der Kaoline von Passau mittels molybdänsauren Ammoniaks eine Reaction auf Phosphorsäure und versuchte letztere nach der Methode von W. Mayer (*Centralbl. 1857. S. 747*) zu bestimmen, eine Methode, die sich bekanntlich auf die Eigenschaft der Weinsäure, die Fällung von Thonerde und Eisenoxyd durch Ammoniak zu hindern, gründet. Das Verfahren bei der Analyse war folgendes: der Kaolin wurde mit Flusssäure aufgeschlossen, der Ueberschuss dieser und der Schwefelsäure durch Abdampfen verjagt, der Rückstand mit Wasser behandelt und die Lösung mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, filtrirt und der Niederschlag vollständig ausgewaschen. Derselbe enthält Thonerde, Eisenoxyd und den Kalk mit Phosphorsäure. Man löst ihn in Salzsäure auf, fügt die von Mayer angegebene Lösung (15 Grm. Weinsäure, 6 Grm. wasserfreie schwefelsaure Talkerde und 16,5 Grm. Chlorammonium in 1000 C.-C. Wasser) hinzu, und lässt mehrere Stunden in gelinder Wärme stehen. Der Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, der nun eigentlich zum Vorschein hätte kommen sollen, erschien indess nicht, selbst nicht, als der Verf. einige Tropfen phosphorsaures Natron noch hinzufügte. Den Grund dieses Verhaltens suchte und fand der Verf. in der Anwesenheit einer grossen Menge von Thonerde im Kaolin (30—40 p. c.). Denn, als er eine Lösung von Chloraluminium und eine andere von Eisenchlorid mit der Mayer'schen Lösung versetzte und hierauf jeder etwas phosphorsaures Natron hinzugab, fiel wohl aus der Eisenlösung das krystallinische Doppelsalz aus, während dagegen die Chloraluminiumlösung vollkommen klar blieb, selbst nachdem sie mehrere Tage an einem mässig warmen Orte gestanden hatte.

Aus diesen Versuchen folgt also, dass bei Gegenwart von Thonerde in alkalischer Lösung mit Hülfe von Weinsäure die Phosphorsäure nicht als Ammoniak-Magnesia-Doppelsalz bestimmt werden kann. Die Menge des Doppelsalzes, welches sich bildet, ist abhängig von der Menge der in Lösung befindlichen Thonerde. Ist die letztere im Ueberschusse vorhanden, so bleibt die Fällung gänzlich aus.

(*Zeitschr. für analyt. Chem. 4. Jahrg. 2. Heft. S. 151.*)

Ein Beitrag zur Theorie der Extraction des Goldes aus Erzen und Hüttenproducten mittels unterschwefligsaurer Salze, von Max v. Lill. Bekanntlich gründet sich die von Franz Kiss vorgeschlagene Goldextractionsmethode auf die Löslichkeit der in chlorirend gerösteten Geschicken enthaltenen Goldverbindungen in einer Lauge von unterschwefligsaurem Kalke. Man kann nun mit Sicherheit annehmen, dass das Gold bei einer vorsichtig chlorirenden Röstung, wenn auch nicht vollständig, so doch in dem Maasse, als es durch unterschwefligsaure Verbindungen extrahirbar ist, im Röstproducte als Goldchlorür vorhanden ist. Das in Folge der Einwirkung leicht zersetzbarer schwefelsaurer Metalloxyde auf das Kochsalz beim Rösten frei werdende Chlorgas wird nämlich auf das Gold wirkend, dieses zunächst in Chlorid $AuCl_3$ überführen, das seinerseits bei etwas höherer Temperatur zu Chlorür [illegible]. Von den bekannten Verbindungen des Goldes ist nun für den fraglichen [illegible] und besonders das von Fordos und Gelis entdeckte unterschwefligsaure [illegible]dul-Natron $AuOS_2O_2 + 3(NaOS_2O_2) + 4HO$ bemerkenswerth, welches ent-

steht, wenn man zu einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron eine Lösung von Goldchlorid allmälig tropfenweise unter Schütteln und Umrühren hinzusetzt. Da nun unterschwefligsaurer Kalk sich gegen Goldverbindungen ganz gewiss analog dem unterschwefligsauren Natron verhält, ferner die nach dem Verfahren von Kiss durch Behandlung der Röstproducte mit unterschwefligsaurem Kalke erhaltene Lösung ein conformes Verhalten mit der Lösung des oben erwähnten Doppelsalzes zeigt, so liegt es nahe, anzunehmen, dass das Erz in ersterer ebenfalls als Doppelsalz, sonach als unterschwefligsaurer Goldoxydul-Kalk enthalten sei, und war nur noch die Löslichkeit des Goldchlorürs in unterschwefligsaurem Kalke, oder was für die Lösung der Frage gleichviel ist, in unterschwefligsaurem Natron nachzuweisen.

Die Lösung des Goldchlorürs in unterschwefligsaurem Natron gelingt nun in der That, wie der Verf. gezeigt hat, wenn man für eine sehr feine Vertheilung des Goldchlorürs sorgt, indem man dasselbe pulverförmig in Wasser suspendirt und dem unterschwefligsauren Natron in kleinen Mengen zusetzt. Die kleinen Mengen Gold, die sich hierbei am Boden des Gefässes absetzen, kann man auf Rechnung des metallischen Goldes setzen, von welchem das Präparat nicht ganz frei war.

Die Bedingung der äusserst feinen Vertheilung des Goldes ist aber in den chlorirend gerösteten Erzen in vollem Maasse erfüllt, und es kann daher wohl kaum an der oben gegebenen Erklärung der Wirkung des unterchlorigsauren Kalkes und an der Anwesenheit von Goldchlorür in den gerösteten Erzen gezweifelt werden (das höhere Goldchlorid $AuCl_3$ kann in letzterem nur in Spuren vorhanden sein, weil Wasser und Kochsalzlauge nur Spuren von Gold extrahiren). Zugleich geht aber auch daraus die Nothwendigkeit hervor, die Röstung in der letzten Periode bei möglichst niederer Temperatur und bei Vorhandensein von überschüssigem Chlor vorzunehmen, um die Zersetzung des Goldchlorürs zu verhindern. Uebrigens sind die Chlorürtheilchen in den Erzen entweder durch die sie umhüllende Gangart oder vielleicht auch dadurch, dass sie mit dem überschüssigen Kochsalze das Doppelsalz NaClAuCl bilden, vor einer zu leichten Zersetzbarkeit geschützt. Dies geht schon daraus hervor, dass bei dem Kiss'schen Verfahren die gerösteten Erze vor der Behandlung mit unterschwefligsaurem Kalke mit Wasser gewaschen werden müssen, und dies vertragen, ohne dass dadurch ihre Extractionsfähigkeit beeinträchtigt würde. Nun wird aber Goldchlorür bekanntlich durch kaltes Wasser, wenn auch langsam, zersetzt, und wenn dies den Erfahrungen nach in unserem Falle nicht stattzufinden scheint, so hat man dies ebenfalls den oben erwähnten schützenden Umständen zuzuschreiben. *(Oesterreich. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen No. 6. 1865.)*

Ueber die Bestimmung von Kohlenstoff im Stahl, von W. Weyl. Der Verf. macht darauf aufmerksam, dass seine auf Elektrolyse beruhende Methode der Kohlenstoffbestimmung (vergl. *Centralbl. 1865. S. 1117*) nur so lange sichere Resultate liefert, als man dafür Sorge trägt, dass Kohlenstoff und Wasserstoff im *Status nascens* nicht in unmittelbaren Contact zu einander treten. Da nämlich bei der Elektrolyse des Stahls der Kohlenstoff sich in so äusserst fein vertheiltem Zustande abscheidet, so bleibt derselbe nicht wie beim Spiegeleisen als feste compacte Masse zurück, sondern löst sich vom positiven Pole ab und setzt sich, der mechanisch schiebenden Wirkung des Stromes folgend, theils auf dem negativen Pole ab, theils tritt er mit dem Wasserstoffe daselbst zusammen und entweicht als Kohlenwasserstoff. Diesem Umstande lässt sich jedoch sehr einfach durch eine zwischen die Pole geschobene poröse Scheidewand, eine thierische Blase, entgegentreten.

Hieran schliesst der Verf. noch die fernere Mittheilung, dass man Eisen sehr schnell in Lösung bringen kann, und zwar in Stücken, wie sie bei der Elektrolyse angewandt werden können, und zwar ohne dass Wasserstoff oder Kohlensäure sich entwickeln. Man erreicht dies dadurch, dass man dem Wasserstoff, wie er durch die Einwirkung der Säure auf das Eisen frei wird, einen leicht reducirbaren Körper bietet, wie z. B. Chromsäure, und ihn somit dem Kohlenstoff gegenüber unwirksam macht.

Eine in der Kälte gesättigte Lösung von saurem chromsauren Kali mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit soviel Schwefelsäure versetzt, als zur Sättigung des Kalis des resultirenden Chrom- und Eisenoxyds nöthig ist, besitzt die Eigenschaft Eisen ohne Gasentwickelung zu lösen. Befindet sich dasselbe, wie bei

der Elektrolyse, dicht unter der Oberfläche, so bleibt der Kohlenstoff unafficirt zurück, während das Eisen als concentrirte Oxydlösung nach dem Boden des Gefässes herabsinkt. Die Kohle, die zurückbleibt, ist sehr eisenhaltig und ist offenbar als chemische Verbindung von Kohle und Eisen anzusehen. Sie ist sehr weich, stark absorbirend mit metallischem Glanze, wie fein gepulverter Graphit; sie löst sich, wenn Stahl angewandt worden, in Salzsäure unter lebhafter Wasserstoff- und Kohlenwasserstoffentwickelung. Dieses Verfahren ist vorzüglich für Stahl und weisses Eisen vorzuschlagen, während bei Anwendung von Spiegeleisen stets eine wenn auch schwache Wasserstoff- und Kohlenwasserstoffentwickelung beobachtet wurde. Es ist indess möglich, dass bei Anwendung concentrirterer Chromsäurelösungen auch hier dieser Missstand sich heben lässt. *(Zeitschrift f. analyt. Chemie. 4. Jahrg. 2. Heft. S. 157.)*

Untersuchung der Gase, die in geschmolzenem Gusseisen und Stahl enthalten sind, von L. Caillletet. Die Eigenschaft, in geschmolzenem Zustande bei hoher Temperatur Gase in sich gelöst zu erhalten, kommt nicht blos einigen wenigen Körpern (Silber, Bleiglätte u. s. w.) zu, sondern scheint allgemein zu sein. Gusseisen und Stahl verhalten sich z. B. ganz ähnlich. Die beim Giessen des ersteren in die Sandformen sich entwickelnden brennbaren Gase rühren nicht, wie man wohl annimmt, von in letzteren enthaltener Feuchtigkeit her, sondern kommen aus dem Metalle selbst. Der Verf. hat in einem passenden Apparate diese Gase gesammelt und bei der Analyse gefunden:

	Graues englisches Gusseisen mit Coaks erblasen	Gusseisen mit Holz erblasen, schwach graulich
Wasserstoff	33,70 p. c.	38,60 p. c.
Kohlenoxyd	57,90 -	49,20 -
Stickstoff	8,40 -	12,20 -
	100,00	100,00

Beim Stahl ist das Aufsammeln der Gase schwierig. Uebereinstimmende Resultate konnte der Verf. selbst bei derselben Stahlsorte nicht erlangen; indess fand er stets Wasserstoff und Kohlenoxyd. *(Compt. rend. T. 61. p. 850. Novbr. 1865.)*

Bestimmung des Kupferoxyds als metallisches Kupfer, von Dr. Alex. Classen. Zur Reduction einer Kupferoxydlösung ist käufliches Zink deshalb nicht ganz passend, weil es leicht einen Rückstand (Kohle etc.) hinterlässt. Da die Reinigung des Zinks jedoch zu umständlich ist, so wendet der Verf. lieber zu genanntem Zwecke Cadmium in Stangenform an, welches den Vortheil grösserer Reinheit bietet und sich auch nicht so stürmisch wie Zink in Säuren löst. Dass die Fällung eine vollständige ist, lehrt ein Versuch des Verf., bei welchem 0,1534 Grm. chemisch reines Kupfer in Kupferchlorid verwandelt und reducirt 0,1533 Grm. reines Metall wiedergaben. *(Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 96. Heft 5. S. 259.)*

Hübnerit, ein neues Mineral, von Eug. Riotte. Dasselbe findet sich im Mamoth-Districte in Nevada und besteht aus wolframsaurem Manganoxydul bei völliger Abwesenheit von Eisen. Gef. 76,4 p. c. Wolframsäure und 23,4 p. c. Manganoxydul. Formel $\dot{M}n\ddot{W}$. Die Krystallform ist rhombisch, Bruch uneben, Härte = 4,5, spec. Gew. = 7,9. Strich gelblich braun. Farbe braunroth bis braunschwarz. Auf den Spaltungsflächen Diamantglanz, sonst Fettglanz. Durchscheinend bis undurchsichtig. Durch Salzsäure wird das Mineral zerlegt mit Hinterlassung von Wolframsäure, die in Ammoniak fast vollständig löslich ist. *(Berg- u. Hüttenmänn. Zeit. No. 44. 1865.)*

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1—2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 18. Neue Folge. 11. Jahrg. 2. Mai 1866.

Inhalt. Ueber die tertiären Alkohole, von A. Butlerow. — Bemerkungen über einige Eigenschaften des Acetylens, von Berthelot. — Ueber die niederen Oxydationsstufen des Molybdäns, von Rammelsberg. — Ueber die Zusammensetzung der Schwefelsäure-Harnsäure und ihr Verhalten bei Temperaturen über 100°, von Dr. Jul. Löwe. — Ueber die Krystallform der Lithionsalze und deren Isomorphie mit Natronsalzen, von Rammelsberg. — Ueber den Leblanc'schen Sodaprocess, von J. Kolb. — Notiz über die Iodphenylsäure, von Peter Griess. — Reaction auf Harnsäure, von Ernst Dietrich. — Ueber die Einwirkung des Natriumamalgams auf die Homologen des Nitrotoluols, von A. Werigo. — Untersuchung celtischer Schmucksachen, von E. Kopp.

Ueber die tertiären Alkohole,

von A. Butlerow.

Die früheren Untersuchungen des Verf. über den tertiären Pseudobutylalkohol (vergl. *Centralbl. 1865. S. 165*) haben es wahrscheinlich gemacht, dass man durch Einwirkung von Chlorüren verschiedener Säureradicale $C_nH_{2n-1}OCl$ auf Zinkmethyl, Zinkäthyl oder Zinkamyl tertiäre Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ von noch höherem Moleculargewichte darstellen könne. Diese Reaction bietet die Eigenthümlichkeit dar, dass mittels derselben nach Freund bekanntlich auch verschiedene Acetone dargestellt werden können, nichtsdestoweniger können jedoch dieselben Substanzen auch noch auf andere Weise auf einander einwirken und tertiäre Alkohole erzeugen, indem im ersten Falle das Chlor des Chlorürs, im zweiten Falle der Sauerstoff desselben gegen Alkoholradicale ausgetauscht wird. Welche dieser beiden Reactionen eintreten soll, ist abhängig von dem Zusatze von Wasser. Setzt man nämlich zu einem in der Kälte bereiteten Gemenge von 1 Mol. Chlorür mit 2 Mol. Zinkverbindung sofort nach der Bereitung Wasser zu, so erhält man nur Acetone, während dieselben Gemenge nach einigen Tagen der Ruhe tertiäre Alkohole geben können. Auf diese Weise erhielt der Verf. aus

Acetylchlorür und Zinkmethyl das gewöhnliche Aceton, aus demselben Chlorür und Zinkäthyl das *Methyl-Aethyl-Aceton* $C_4H_8O = \begin{cases} CH_3 \\ CO \\ C_2H_5 \end{cases}$, eine bei ungefähr 80° siedende, dem Aceton ähnlich riechende Flüssigkeit, die mit zweifach schwefligsaurem Natron eine krystallinische Verbindung gab. Ferner aus Butyrylchlorür und Zinkmethyl das *Propyl-Methyl-Aceton* $\left.\begin{matrix} C_3H_7 \\ CO \\ CH_3 \end{matrix}\right\} = C_5H_{10}O$, das bei ungefähr 100° siedet, und endlich das *Propyl-Aethyl-Aceton* $\left.\begin{matrix} C_3H_7 \\ CO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} = C_6H_{12}O$, eine Flüssigkeit, die bei ungefähr 115° siedete, und deren Geruch sowohl an gewöhnliches Aceton, wie an Buttersäureäther erinnerte. Dieser Körper verbindet sich nicht mit zweifach schwefligsaurem Natron, indess lassen sein Geruch, sein Siedepunkt und die Art seiner Entstehung keinen Zweifel an seiner Natur bestehen.

Zur Ausführung des Versuchs destillirte der Verf. vorsichtig das Chlorür in einem trocknen Kohlensäurestrome in die auf 0° abgekühlte Zinkverbindung. Jeder Tropfen des ersteren, der in letztere gelangt, bewirkt eine heftige Wärmeentwickelung, die öfters mit einem Geräusche verbunden ist, als ob man einen glühenden Körper in Wasser tauchte. Hat man die Operation mit der nöthigen Vorsicht beendet, so ist das Gemisch ganz beweglich, klar und beinahe farblos, oder höchstens etwas gelblich; setzt man nun gleich Wasser hinzu, so entstehen, wie erwähnt, Acetone. Unterlässt man dies jedoch, so bemerkt man nach einigen Stunden eine neue Wärmeentbindung und es scheiden sich Krystalle ab. Dies ist jedoch nur der Fall, wenn man Acetylchlorür und Zinkmethyl genommen hat, während Gemenge von Acetylchlorür mit Zinkäthyl oder solche von Butyrylchlorür mit Zinkmethyl oder Zinkäthyl erst nach einigen Tagen sich verändern, indem sie dick wie Terpenthin werden, ohne Krystalle abzusetzen. Dieser Erfolg wird indess nur erreicht, wenn man 1 Molekül Chlorür auf 2 Moleküle Zinkverbindung einwirken lässt. Verändert man dieses Verhältniss, so treten andere noch nicht näher studirte Reactionen ein.

Die Masse wird schliesslich, nachdem sie, wie erwähnt, harzig geworden ist, einige Zeit im Wasserbade erhitzt, und dann mit Wasser behandelt. Es entwickelt sich hierbei sofort ein brennbares Gas, ohne Zweifel Aethylwasserstoff oder Sumpfgas, je nachdem man Zinkäthyl oder Zinkmethyl angewandt hat, und es scheidet sich eine ölige Schicht ab, die auf der Flüssigkeit schwimmt. Nachdem man hierauf den grössten Theil des Zinkoxydhydrates in etwas Salzsäure aufgelöst hat, destillirt man die ölige Schicht vollständig über und reinigt dieselbe von gewöhnlich etwas anhängendem Aceton durch Schütteln mit einer concentrirten Lösung von zweifach schwefligsaurem Natron. Das so gereinigte und getrocknete Product wird dann der fractionirten Destillation unterworfen. Da Propyl-Aethyl-Aceton sich, wie oben mitgetheilt, nicht

mit zweifachschwefligsaurem Natron verbinden kann, so kann man dasselbe durch Schütteln mit dem Natronsalze natürlich nicht entfernen.

Da man weiss, dass gewöhnliches Aceton und ohne Zweifel auch andere Acetone mit Zinkmethyl keinen tertiären Alkohol geben (vergl. *Centralbl. 1865. S. 168*), so kann man nicht annehmen, dass die frisch bereiteten Gemenge von Chlorüren und Zinkverbindungen, die bei der Behandlung mit Wasser Acetone geben, letztere schon fertig enthalten, da einmal gebildet, die Acetone sich nicht in Alkohole überführen lassen. Man muss daher in diesen Gemengen besondere Verbindungen annehmen, in denen das Chlor noch nicht gegen Alkoholradicale ausgetauscht ist, und in welchen bald die zweite Reaction, der Austausch von Sauerstoff gegen Alkoholradical, die Oberhand gewinnt, wenn man dies durch sofortigen Zusatz von Wasser nicht verhindert.

Da dem Verf. nur wenig Material zu Gebote stand, so hat er die fractionirte Destillation der neuen Alkohole nicht soweit treiben können, dass er ganz reine Producte hätte erhalten können. Es sind daher sowohl die Siedepunktsbestimmungen, wie die analytischen Daten blos annähernd richtig erhalten worden, indess immerhin genau genug, um an den Formeln der neuen Verbindungen keinen Zweifel bestehen zu lassen.

Indem der Verf. die Nomenclatur von Kolbe annimmt, bezeichnet er den durch Einwirkung von Acetylchlorür auf Zinkäthyl erhaltenen Alkohol als *Methyl-Diäthyl-Carbinol* $= C_6H_{14}O = \left.\begin{matrix}C(CH_3C_2H_5C_2H_5)\\H\end{matrix}\right\}O$. Derselbe geht hauptsächlich zwischen 119 und 121° über, während *Propyl-Dimethyl-Carbinol* $= C_6H_{14}O = \left.\begin{matrix}C(C_3H_7,CH_3CH_3)\\H\end{matrix}\right\}O$ grösstentheils zwischen 114 und 117° siedet, und endlich *Propyl-Diäthyl-Carbinol* $= C_8H_{18}O = \left.\begin{matrix}C(C_3H_7,C_2H_5,C_2H_5)\\H\end{matrix}\right\}O$ bei 145—155° destillirte, jedoch wahrscheinlich unter theilweiser Zersetzung, da sich stets etwas Wasser dabei bildet. Die übrigen physikalischen Eigenschaften dieser Alkohole stimmen sowohl untereinander sehr überein, wie auch mit denen des früher vom Verf. beschriebenen Trimethyl-Carbinols (*Centralbl. 1865. S. 168*). Sie sind beinahe farblose Flüssigkeiten, leichter als Wasser und etwas darin löslich. Sie brennen mit leuchtender Flamme und besitzen einen alkohol- und kampherähnlichen Geruch. Der des Propyl-Diäthyl-Carbinols ist etwas stechender und aromatischer, als der der anderen Alkohole, ebenso ist dieser Alkohol auch etwas dicklicher, beinahe syrupartig, als die anderen, und geht beim Abkühlen in eine krystallinische Masse über, was die übrigen nicht thun.

Nach der Art der Bildung der beiden tertiären Pseudohexylalkohole $C_6H_{14}O$ liess sich schon auf ihre Isomerie schliessen. Sie sind indess, wie aus ihrem Verhalten bei der Oxydation hervorgeht (s. weiter unten) nicht identisch, trotz ihrer übereinstimmenden Eigenschaften. Die Analysen ergaben: 70,02 — 70,20 — 69,99 C, 13,41 — 13,38 — 13,02 H. Berechnet nach der Formel $C_6H_{14}O$: 70,58 C, 13,72 H. Die

Analysen des Propyl-Diäthyl-Carbinols (unter einem Drucke von 10 Mm. bei 75—80° oder bei der 2. Analyse bei 89° destillirt) ergaben: 72,83—73,00 C, 14,26—14,27 H. Berechnet nach der Formel $C_8H_{18}O$: 73,84 C, 13,84 H.

Behandelt man diese Alkohole mit einer äquivalenten Menge Phosphorsuperchlorid, so entstehen unter energischer Reaction flüssige Chlorüre, die, untereinander sehr ähnlich, einen unangenehmen Geruch besitzen, leichter als Wasser sind und bei der Destillation sich theilweise zersetzen, es liess sich daher kein constanter Siedepunkt beobachten, indess liegt derselbe, soweit man darüber urtheilen kann, für das Chlorür aus Methyl-Diäthyl-Carbinol bei 110°, für das aus Propyl-Dimethyl-Carbinol bei 100° und für das aus Propyl-Diäthyl-Carbinol bei 155°. Die Chlorbestimmungen führten zu der Formel $C_6H_{13}Cl$ für die beiden ersten Chlorüre (gef. 29,16—29,37—29,26—29,49 Cl; ber. 29,46 Cl), und $C_8H_{17}Cl$ für das letzte Chlorür (gef. 24,43—24,68 Cl; ber. 23,90 Cl).

Jeder primäre Alkohol giebt bei der Oxydation zwei Producte, deren Moleküle dieselbe Menge Kohlenstoff enthalten, wie der Alkohol selbst, nämlich Aldehyd und entsprechende Säure. Die secundären Alkohole geben nur ein ähnliches Product, wie Aceton. Man kann daher erwarten, dass die Moleküle der tertiären Alkohole sich bei der Oxydation spalten werden, um Moleküle zu erzeugen, deren Kohlenstoffgehalt geringer, als der des Alkohols sein wird. Die Versuche haben diese Voraussetzung vollkommen bestätigt. Als oxydirendes Mittel wandte der Verf. 3 Th. saures chromsaures Kali, 1 Th. concentrirte Schwefelsäure und 6 Th. Wasser an, durch welches die Reaction bedeutend gemässigt wird.

Kocht man ein solches Gemisch schwach mit Trimethyl-Carbinol, indem man das Gefäss mit einem aufwärts gerichteten Liebig'schen Kühler verbindet, eine Stunde lang, und destillirt dann, so geht zunächst eine kleine Menge einer ätherischen Flüssigkeit über, und dann folgt eine bedeutende Menge einer stark sauren wässrigen Lösung, die stark nach Essigsäure riecht. Während der Reaction entwickelt sich etwas Kohlensäure und ein brennbares, von Brom absorbirbares Gas, das der Verf. für Butylen erkannte. Die kleine Menge der zuerst übergegangenen Flüssigkeit bestand aus Trimethyl-Carbinol, das der Oxydation entgangen war und aus etwas gewöhnlichem Aceton, von dem der Verf. es unentschieden lässt, ob es sich während der Reaction gebildet habe, oder ob es nicht vielleicht in dem angewandten Alkohol, trotz dessen Reinigung mit saurem schwefligsauren Natron, vorhanden gewesen sei. In Anbetracht der geringen Menge, in der alle die genannten Körper auftreten, kann man jedoch nicht zweifeln, dass das normale Hauptproduct der Oxydation des Trimethyl-Carbinols in der sauren Flüssigkeit besteht. Letztere wurde mit kohlensaurem Natron gesättigt, concentrirt, mit Salpetersäure schwach angesäuert und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Das erhaltene Silbersalz wurde ge-[illegible]nigt und bestand aus einem Gemenge von essigsaurem und propion-[illegible]em Silberoxyd. Das Verhältniss zwischen beiden Salzen war nicht

bei allen Versuchen genau dasselbe, sondern variirte je nach den Bedingungen des Versuches in einem gewissen Grade.

Die Oxydation der beiden Pseudohexylalkohole wurde auf dieselbe Weise ausgeführt, wie die des Trimethyl-Carbinols, nur wurde etwas weniger Wasser genommen. Der Charakter der Reaction war bei beiden isomeren Körpern derselbe, es entwickelte sich etwas Kohlensäure und eine geringe Menge einer flüchtigen Flüssigkeit, die sich mit Brom verband, und wahrscheinlich aus Hexylen bestand. Das Hauptproduct war wiederum eine saure Flüssigkeit, aus welcher wie oben Silbersalze dargestellt wurden. Das aus dem Methyl-Diäthyl-Carbinol erhaltene Salz stellte lange, platte, leichte und glänzende Nadeln dar, die alle äusserlichen Merkmale des essigsauren Silberoxyds besassen, während das Salz aus Propyl-Dimethyl-Carbinol in kleinen undurchsichtigen Nadeln krystallisirte, die sich büschelförmig vereinigt hatten.

Die Analysen bestätigten den aus diesem verschiedenen Ansehen gezogenen Schluss, indem das aus Methyl-Diäthyl-Carbinol erhaltene Salz als essigsaures Silberoxyd erkannt wurde. Dagegen sind in dem Oxydationsproducte des Propyl-Dimethyl-Carbinols zwei Säuren vorhanden, aus denen durch fractionirte Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd drei Portionen des Silbersalzes dargestellt wurden Die erste Fraction näherte sich ihrem Silbergehalte nach mehr dem propionsauren, als essigsauren Silber, die zweite enthielt beinahe gleiche Theile beider Salze, und die dritte bestand zum grössten Theile aus essigsaurem Silberoxyd, obwohl sie auch noch eine ziemliche Menge des propionsauren Salzes enthielt.

Dieses verschiedene Verhalten der beiden Pseudohexylalkohole bei der Oxydation schliesst ihre Identität aus. Während aber auf der einen Seite diese isomeren Körper trotz ihrer Aehnlichkeit verschiedene Producte erzeugen, sind andererseits diejenigen aus Propyl-Dimethyl-Carbinol und aus Trimethyl-Carbinol, das ein viel geringeres Moleculargewicht besitzt, identisch; es würde jedoch vorderhand, so lange nicht ein grösseres Beobachtungsmaterial zu Gebote steht, nutzlos sein, auf die vorhandenen Beobachtungen einen allgemeinen Schluss bauen zu wollen. (*Bull. de la Soc. Chim. p. 17. Janv. 1866.*)

Bemerkungen über einige Eigenschaften des Acetylens,

von Berthelot.

Nach Reboul soll das aus Aethylenbromür dargestellte Acetylen ein Tetrabromür $C_4H_2Br_4$ geben, während das vom Verf. durch Zersetzung von Aetherdämpfen erhaltene nur ein Dibromür $C_4H_2Br_2$ giebt. Nach einem anderen Beobachter soll ferner das im Leuchtgase enthaltene Acetylen nicht durch Brom absorbirt werden, und man hat daraus auf die Existenz verschiedener isomerer Kohlenwasserstoffe C_4H_2 ge-

schlossen, die alle fähig wären, ammoniakalisches Kupferchlortür roth zu fällen.

Obgleich alle diese Thatsachen richtig sind, so beweisen sie dennoch nicht die Isomerie der Kohlenwasserstoffe, mit denen man die Versuche angestellt hat. Man kann nämlich mit demselben aus Aetherdampf erhaltenen Acetylen und mit Brom folgende drei Reactionen beobachten: 1. Lässt man Acetylen unvollkommen gereinigt und in raschem Strome durch flüssiges Brom hindurchgehen, so erhält man das Tetrabromür, falls die Reaction unter Temperaturerhöhung vor sich geht. Auch spielt vielleicht das Licht hierbei eine Rolle. 2. Lässt man dagegen Acetylen in langsamem Strome, sorgfältig gereinigt, zu Brom treten, das sich unter einer Schicht Wasser befindet, so entsteht Dibromtür $C_4H_2Br_2$, wenn man jede Temperaturerhöhung vermeidet. 3. Füllt man ein kleines Gefäss über Wasser mit reinem Acetylen, und schüttelt es dann darin mit flüssigem Brom, so mischen sich die Dämpfe manchmal minutenlang, ohne auf einander zu reagiren, bis plötzlich die Reaction eintritt, und das Acetylen absorbirt wird. Unter anderen Umständen tritt die Absorption sofort ein.

Die Einwirkung von Chlor auf Acetylen bietet dieselben Anomalien. Mischt man Acetylen mit Chlor über Wasser, so detonirt das Gemenge fast augenblicklich, wobei Chlorwasser entsteht und Kohle sich ausscheidet. Dennoch kommt es zuweilen vor, dass die Reaction mehrere Minuten lang sich verzögert, bis dann plötzlich die Explosion ohne wahrnehmbare Ursache stattfindet. Diese Explosion geht übrigens mit reinem Acetylen ebenso gut vor sich, wie mit solchem, das man durch sein mehrfaches Volumen Wasserstoff oder Kohlensäure verdünnt hat, und ebenso gut bei Gegenwart von überschüssigem Chlor, wie von überschüssigem Acetylen. Im Dunkeln bleiben beide Gase unverändert neben einander. Der Verf. konnte ein solches Gemenge mehrere Tage lang im Dunkeln aufbewahren, das sofort explodirte, als man die vor dem Lichte schützende Decke entfernte.

Ein Gemenge von Acetylen und Chlor kann aber auch in gewissen Fällen sich langsam zersetzen und ein Chlortür $C_4H_2Cl_2$ bilden, das sich flüssig auszuscheiden beginnt, bis plötzlich diese allmälige Absorption mit einer heftigen Explosion schliesst und Kohlenstoff sich abscheidet. Ist endlich die Zersetzung unter Explosion vor sich gegangen, nachdem die Gase vorher sich einige Zeit ohne Reaction gemischt hatten, so findet man den Kohlenwasserstoff bald vollständig in Kohlenstoff und Salzsäure zersetzt, bald hat sich ein Theil desselben in Berührung mit der Luft in selbstentzündliches Gas verwandelt, das Chloracetylen C_4HCl zu sein scheint.

Alle diese Versuche wurden mit einem und demselben Acetylen angestellt, indess ist es dem Verf. trotz zahlreicher Versuche nicht gelungen, die Umstände mit Sicherheit zu erkennen, die diese Verschiedenheiten im Verhalten von Chlor zu Acetylen bedingen. (*Bull. de la Soc. Chim. p. 97. Févr. 1866.*)

Ueber die niederen Oxydationsstufen des Molybdäns,

von Rammelsberg.

In einer ausführlichen Arbeit hat Berzelius die Vielzahl der Molybdänoxyde auf drei reducirt, Oxydul, Oxyd und Säure, für welche er das Sauerstoffverhältniss von 1 : 2 : 3 annahm.

Die Zusammensetzung des höchsten dieser Oxyde, der *Molybdänsäure*, wurde von ihm indirect ermittelt; spätere Versuche von Svanberg und Struve einerseits, von Berlin andererseits, haben eine Correction nöthig gemacht, und wir nehmen jetzt an, dass die Molybdänsäure 12 Th. Sauerstoff gegen 23 Th. Molybdän enthält.

Das dunkelbraune Molybdänoxyd, MoO_2, enthält nur 8 Th. Sauerstoff auf 23 Molybdän. Da sich, den Erfahrungen von Uhrlaub zufolge, bei der Reduction der Molybdänsäure bei Gegenwart von Ammoniak stets etwas Molybdännitretamid bildet, so darf man annehmen, dass das von Berzelius analysirte Oxyd ein wenig Stickstoff und Wasserstoff enthalten habe. Indessen hat dieser Umstand kaum einen Einfluss auf das Resultat gehabt, denn Svanberg und Struve sowohl, als auch H. Rose, welche später das Molybdänoxyd durch Reduction der Säure in Wasserstoff darstellten, fanden ebenfalls, dass der Sauerstoffverlust ein Drittel beträgt, und Verf. fügt hinzu, dass seine eigenen Versuche dasselbe ergeben haben.

Was nun aber die niedrigste Oxydationsstufe, das *Molybdänoxydul*, anbetrifft, so hat Berzelius dessen Zusammensetzung gar nicht ermittelt; er bemerkt blos, die Analysen hätten kein befriedigendes Resultat ergeben. Nach Berzelius soll dieses MoO durch Reduction der Molybdänsäure mittels Zink und Chlorwasserstoffsäure sich bilden.

Schon vor längerer Zeit fand v. Kobell, dass beim Kochen des natürlichen molybdänsauren Bleioxyds (Gelbbleierz) mit Chlorwasserstoffsäure und metallischem Kupfer eine braunrothe Auflösung entsteht, und so viel Kupfer sich auflöst, dass der Molybdänsäure die Hälfte ihres Sauerstoffs entzogen wird, mithin ein Sesquioxyd, Mo_2O_3, hierbei sich bildet.

Svanberg und Struve fanden, dass Molybdänsäure bei längerem Glühen in Wasserstoff die Hälfte ihres Sauerstoffs verliert; es dürfte dieses Resultat aber wohl ein zufälliges, und der graue Rückstand keine homogene Substanz gewesen sein.

Berzelius hatte ein dem Oxydul entsprechendes Chlorid, MoCl, beschrieben. Blomstrand zeigte jedoch, dass dies ein Sesquichlorid, Mo_2Cl_3, ist, und bewies zugleich, dass die Molybdänsäure durch Chlorwasserstoffsäure und Zink gleichfalls zu Sesquioxyd reducirt wird.

Hiernach muss die Existenz eines Molybdänoxyduls vorläufig als nicht erwiesen gelten, und es werden die Sauerstoffmultipla der drei Oxyde, statt 1 : 2 : 3 jetzt $= 1^1/_2 : 2 : 3 = 3 : 4 : 6$. Die sogenannten Molybdänoxydulsalze sind Sesquioxydsalze.

Im Nachfolgenden theilt der Verf. seine Erfahrungen über die Bildung der niederen Oxyde aus der Molybdänsäure mit.

Molybdänsäure verliert beim Erhitzen in Wasserstoff ihren Sauer-

stoff, indem zuerst ein blaues molybdänsaures Molybdänoxyd, dann braunes Oxyd (MoO_2), schliesslich metallisches Molybdän entsteht. Zur vollständigen Reduction reicht eine intensive Rothglühhitze aus; denn in einem Versuche betrug der Verlust 34,31 p. c. (berechnet 34,28 p. c.)

Der Verf. hat sodann die Reduction der Säure durch Zink bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure untersucht. Statt der reinen Säure wandte er öfter ein molybdänsaures Ammoniak an, dessen Säuregehalt durch einen besonderen Versuch ermittelt war. Die Zusammensetzung des in der braunen Auflösung enthaltenen Oxyds hat Verf. volumetrisch durch übermangansaures Kali bestimmt. Die Auflösungen der niederen Molybdänoxyde werden dadurch zu Molybdänsäure oxydirt, und der der verbrauchten Menge entsprechende Sauerstoff ist der, welcher das niedere Oxyd in Molybdänsäure verwandelt. Kennt man also den ursprünglichen Gehalt der Flüssigkeit an Molybdänsäure, so berechnet sich leicht die Zusammensetzung des niederen Oxyds.

R.'s Versuche bestätigen die Angabe Blomstrand's, dass durch die Wirkung des Zinks und der Chlorwasserstoffsäure sich Molybdänsesquioxyd bildet.

Wird Molybdänsäure mit Kupfer und Chlorwasserstoffsäure gekocht, so löst sich eine gewisse Menge Kupfer als Chlorür auf, und die Flüssigkeit geht durch Grün in Braun über. Eine Reihe von Versuchen mit der Säure selbst, mit molybdänsaurem Ammoniak und mit Gelbbleierz lehrte, dass auch in diesem Falle die Säure die Hälfte ihres Sauerstoffs verliert und zu Sesquioxyd wird.

Behandelt man die Auflösung von Molybdänsäure oder von einem ihrer Salze in Chlorwasserstoffsäure mit metallischem Molybdän, so entsteht zuerst eine tiefblaue Auflösung von molybdänsaurem Molybdänoxyd. Der Verf. hat gefunden, dass bei längerer Einwirkung und bei anhaltendem Erhitzen zuletzt eine braune Auflösung erhalten wird. Sie konnte Molybdänsesquioxyd enthalten, wiewohl Berzelius behauptet, sie enthalte Molybdänbioxyd, was er indessen nicht untersucht hat.

Die reducirende Wirkung des Molybdäns ist offenbar schwächer als die des Zinks und Kupfers, und daher kommt es, dass man bei nicht hinreichend langer Behandlung in dem entstandenen Oxyde etwas zuviel Sauerstoff findet. Diejenigen von R.'s Versuchen, bei welchen der Sauerstoffgehalt der relativ niedrigste war, ergaben die Richtigkeit von Berzelius' Behauptung. Es bildet sich hierbei nicht Sesquioxyd, sondern Bioxyd, MoO_2, d. h. der Säure wird nur ein Drittel des Sauerstoffs entzogen. Durch Ammoniak wird ein Hydrat dieses Oxyds von der Farbe des Eisenoxyds gefällt, dies aber, wie die braune Auflösung überhaupt, oxydiren sich an der Luft sehr bald, und gehen schliesslich in Molybdänsäure über.

Der Verf. hat ferner versucht, das *blaue Molybdänoxyd* darzustellen. Schon Berzelius hatte ein solches aus molybdänsaurem Ammoniak und Molybdänchlorid dargestellt und $= Mo_5O_{14} = \dot{M}o\ddot{M}o_4$

gefunden. Indem R. die braune Auflösung des Bioxyds mit molybdänsaurem Ammoniak vermischte, erhielt er $Mo_2O_5 + 3\,aq. = \dot{M}o\ddot{M}o + 3\,aq$,, welches in Wasser eine dunkelblaue Auflösung bildet, aus welcher es durch Salmiak gefällt wird.

Bei der Darstellung dieses Körpers setzt sich ein anderer in kleinen braunen Krystallen ab, die einer neuen Verbindung angehören, welche durch $(2\ddot{M}o\ddot{M}o + \dot{A}m\ddot{M}o_3) + 9\,aq.$ bezeichnet wird. Bei Luftabschluss erhitzt, verwandelt er sich unter Verlust von Wasser und Ammoniak in blaues $Mo_3O_8 = \ddot{M}o\ddot{M}o_2$.

Wir kennen also nun drei blaue Verbindungen, in denen 1 At. Molybdänoxyd mit 1, 2 und 4 At. Molybdänsäure vereinigt ist, und den beiden ersten, die hier nachgewiesen sind, entsprechen Blomstrand's grünes und braunes Acichlorid.

Vergleicht man das Molybdän mit dem Wolfram, so sieht man, dass die Analogie in den Oxyden eine vollkommene wäre, wenn es, was nicht unwahrscheinlich ist, auch bei letzterem ein Sesquioxyd gäbe.

Mo_2O_3	W_2O_3 unbekannt
$Mo\,O_2$	$W\,O_2$
$Mo\,O_3$	$W\,O_3$
Mo_2O_5	W_2O_5

Es darf nicht unerwähnt bleiben, dass in neuester Zeit Delafontaine und Marignac die molybdänsauren Salze der Alkalien ihrer Zusammensetzung und Form nach genau untersucht haben, und zu dem Resultate gelangt sind, dass die gewöhnlich entstehenden Salze weder $\dot{R}_2\ddot{M}o_5$ (Sauerstoff = 1 : 7,5) noch $\dot{R}_4\ddot{M}_9$ (Sauerstoff = 1 : 6,75) sind, wie bisher angenommen wurde, sondern $\dot{R}_2\ddot{M}o_7$ (S. = 1:7), d. h. so, wie die gewöhnlichen Wolframiate nach Lotz und Scheibler. R.'s Erfahrungen an dem Ammoniaksalze sind hiermit völlig im Einklange.

(*Monatsber. der Berl. Akad. S. 626. 1866.*)

Ueber die Zusammensetzung der Schwefelsäure-Harnsäure und ihr Verhalten bei Temperaturen über 100°,

von Dr. Jul. Löwe.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde eine bei 100° getrocknete Harnsäure unter Erhitzen auf dem Wasserbade in englischer Schwefelsäure gelöst und die klare heisse Flüssigkeit unter dem Exsiccator sich selbst überlassen. Nach einigen Tagen fand sich der Boden mit einer reichlichen derben Krystallmasse bedeckt, die man durch Abtropfenlassen unter dem Exsiccator von der Hauptmasse der Mutterlauge befreite. Hierauf wurde sie in 2 Portionen vertheilt schnell auf poröse Thonstücke gebracht, und während diese so 6 Wochen lan

unter dem Exsiccator, unter mehrmaliger schneller Wechselung der porösen Unterlage verharrten, und nach Ablauf genannter Zeit völlig trocken erschienen, wurden Stücke von jeder Portion in Zwischenräumen von acht Tagen der Analyse unterworfen. Zu diesem Zwecke wurde ein bestimmtes, zwischen gut schliessenden Uhrgläsern abgewogenes Gewicht der Krystalle in einem Becherglase mit destillirtem Wasser übergossen, und nach einiger Zeit die in Wasser unlösliche Harnsäure auf einem gewogenen Filter gesammelt, ausgewaschen und nach dem Trocknen gewogen. Zu diesem Gewichte wurde nach dem von Neubauer angegebenen Löslichkeitsnumerus die in dem bekannten Volumen Waschwasser aufgelöste Harnsäure berechnet und hinzuaddirt. Das Filtrat wurde hierauf mit kaustischem Ammoniak schwach übersättigt und der Ueberschuss des letzteren, neben Schwefelsäure stehend, entfernt. Mit einem Tropfen Salzsäure angesäuert, ward die Lösung dann mit Chlorbarium gefällt und ferner wie gewöhnlich verfahren. Aus dem Gewichte der so bestimmten SO_3 wurde endlich die Wassermenge berechnet, welche sie zur Bildung von SO_3, HO binden muss. Auf andere Weise konnte das Wasser nicht bestimmt werden, da die Krystalle unter 100° keinen Gewichtsverlust erleiden, dagegen sich wenige Grade über 100° zersetzen. Zieht man ferner in Betracht, dass eine Reinigung der Krystalle auf gewöhnliche Weise, durch Umkrystallisiren etc., nicht möglich ist, so bietet diese Methode die unter solchen Umständen möglichste Genauigkeit dar. Als Mittel aus 4 Analysen ergab sich folgende procentische Zusammensetzung der Verbindung:

Harnsäure	45,343
Schwefelsäure	44,007
Wasser	9,902
	99,252

Diese Resultate entsprechen der Formel $C_{10}H_4O_6N_4\,4(SO_3, HO)$. Dagegen erhielt Fritsche bekanntlich Zahlen, die mit der Formel $C_{10}H_4O_6N_4\,8(SO_3, HO)$ stimmten. Derselbe giebt jedoch selbst zu, dass die Menge der Schwefelsäure und somit auch die des aus dieser berechneten Wassers zu hoch gefunden wurde, was auch in Anbetracht der schweren Reinigung der Krystalle von anhängender Schwefelsäure sehr leicht möglich ist, einem Uebelstande, den der Verf. durch öfteres Wechseln der porösen Thonunterlagen möglichst zu beseitigen suchte.

Die Schwefelsäure-Harnsäure zieht an der Luft schnell Feuchtigkeit an und zerfällt in ihre beiden Bestandtheile. Bei 60—70° schmilzt sie ohne Gewichtsverlust, bei 110—115° tritt eine tiefgreifende Zerstörung der Verbindung ein, wobei sich schweflige Säure entwickelt und ein orangegelber Rückstand bleibt, der in kochendem Wasser zum grössten Theile löslich ist und daraus beim Erkalten in tiefgelben Krystallen wieder auskrystallisirt. Der in kochendem Wasser unlösliche Theil löst sich in heisser verdünnter Kalilauge und erscheint beim Ansäuern mit Salzsäure als tiefgelber Niederschlag wieder, der

unter dem Mikroskope krystallinisch erscheint. Welcher Art diese Zersetzungen sind, hat der Verf. indess vorderhand noch nicht festgestellt. (*Journ. für prakt. Chem. Bd. 97. Heft 2. S. 108. 1866.*)

Ueber die Krystallfo rm der Lithionsalze und deren Isomorphie mit Natronsalzen,

von Rammelsberg.

Sehr wenige Lithionverbindungen sind bisher krystallographisch untersucht worden, und keine derselben hat sich mit einer analog zusammengesetzten von Kali, Natron oder einer anderen Basis vergleichen lassen. So ist die Frage über ihre Stellung in Hinsicht auf Isomorphie direct nicht gelöst. Blos das beständige Zusammenvorkommen des Lithiums mit Natrium, Kalium, Rubidium etc. in gewissen Mineralien liess auf die Isomorphie der Verbindungen schliessen, und einige wenige Angaben über künstlich dargestellte isomorphe Mischungen schienen denselben Schluss zu gestatten.

Der Verf. hat sich bemüht, die Formen der Lithionsalze näher zu untersuchen, um isomorphe Mischungen derselben mit Kali-, Natron- und Ammoniaksalzen darzustellen. Einen Theil der erlangten Resultate theilt er hier vorläufig mit.

Schwefelsaures Lithion, und zwar angeblich wasserfreies, ist von Schabus in seiner bekannten Arbeit als sechsgliedrig (vollflächig) beschrieben worden, hätte demnach eine andere Form als die wasserfreien Sulphate der übrigen Alkalien. Das Salz, welches von R. untersucht wurde, enthält 1 At. Wasser; es ist zwei- und eingliedrig, mit Vorherrschen der Flächen der Verticalzone, a : b : c = 0,8278 : 1 : 1,2021, Winkel der schiefen Axen a und c = 70° 29′. Früher schon hat Grailich diese Form gemessen, aber nichts über den Wassergehalt mitgetheilt, so dass seine Angaben nicht benutzt werden konnten.

Chromsaures Lithion. Das einfache Chromat bildet rothbraune Krystalle, welche sich jedoch mit denen des Sulphats nicht vergleichen lassen, weil sie 2 At. Wasser enthalten. Sie sind zweigliedrig, a : b : c = 0,6619 : 1 : 0,4663. Das Bichromat, gleichfalls 2 At. Wasser enthaltend, liefert braunschwarze, zerfliessliche, nicht bestimmbare Krystalle.

Unterschwefelsaures Lithion, bisher noch nicht beschrieben, enthält gleich dem Natronsalze 2 At. Wasser, und ist in der That mit diesem isomorph, das erste directe Beispiel der Isomorphie beider Alkalien.

Von mannigfachem Interesse dürften die isomorphen Mischungen von schwefelsaurem Lithion und schwefelsaurem Natron sein, mit deren Untersuchung der Verf. noch beschäftigt ist. Lässt man die Auflösung beider Sulphate in dem Verhältnisse gleicher Atome freiwillig verdunsten, so erhält man zuvörderst Krystalle von zum Theil ansehnlicher Grösse, theils wasserhell, theils trübe. Die Form derselben ist eine sechsgliedrig-rhomboëdrische; sie ist meistens eine Combin

eines Rhomboëders, dessen Endkantenwinkel = 102° 28′, welches R. als das Hauptrhomboëder betrachtet, mit seinem ersten schärferen, wozu untergeordnet die Endfläche und das zweite sechsseitige Prisma treten. Zwei Umstände machen diese Krystalle sehr interessant, zunächst das Vorkommen gewisser Flächen, welche an künstlichen Krystallen noch nicht beobachtet worden sind; es sind dies zwei Dihexaëder zweiter Ordnung, das eine aus der Diagonalzone des ersten schärferen Rhomboëders, welches seine abwechselnden Endkanten abstumpft, das andere aus der Diagonalzone des Hauptrhomboëders. Die Zonenlage beider Formen ergeben ihre Zeichen und die Messungen haben sie bestätigt; sie sind = 2 a : a : 2 a : $^8/_3$ c und $^4/_3$ c, das erste ist das zweifach schärfere des letzten. Da ein Dihexaëder zweiter Ordnung, wenn es dem Gesetze der rhomboëdrischen Hemiedrie unterliegt, seine äussere Form bekanntlich nicht ändern kann, so müssen diese Formen hier wie in ähnlichen Fällen als hemiedrische aufgefasst werden. Endlich ist noch des zweiten schärferen Rhomboëders zu erwähnen, welches den Flächenreichthum dieser Krystalle noch vermehrt, und welches neben dem schärferen Dihexaëder in die Diagonalzone des ersten schärferen fällt.

Neben diesen Krystallen, deren symmetrische Ausbildung das sechsgliedrige System unverkennbar zur Schau trägt, finden sich nun andere, anscheinend zwei- und eingliedrige, die jedoch, wenn man ihre Hauptzonen am Goniometer durchmisst, sich als identisch mit den übrigen herausstellen. Ihr fremdartiges Ansehen verdanken sie lediglich der an rhomboëdrischen Krystallen ungewöhnlichen Ausdehnung nach der Diagonalzone einer der drei Flächen des Hauptrhomboëders, so dass die Flächen dieser Zone scheinbar zur Horizontalzone einer zwei- und eingliedrigen Combination werden.

In dieser isomorphen Mischung ist aber jedes der beiden Sulphate mit 3 At. Wasser verbunden, und deshalb ist ihre Form mit derjenigen der beiden Salze nicht vergleichbar. Krystalle des ersten Anschusses enthielten 1 At. Lithionsalz gegen 3 At. Natronsalz,

$$\left.\begin{matrix} {}^3/_4\,\dot{N}a \\ {}^1/_4\,Li \end{matrix}\right\}\ddot{S} + 3\ aq.$$

Im Jahre 1843 hat Mitscherlich ganz kurz die Existenz eines Doppelsalzes beider Sulphate angekündigt, eine bestimmte Formel jedoch nicht mitgetheilt. Da er aber sagt, es bilde spitze Rhomboëder von 77° 32′, und das erste schärfere Rhomboëder an der zuvor erwähnten Mischung 77° 25′ ergab, so darf man glauben, dass dies dasselbe Salz gewesen sei.

Ein zweiter Anschuss lieferte Krystalle von derselben Form, in denen jedoch schon etwas mehr Lithion enthalten war. Sie enthielten nämlich 1 At. Lithion gegen 2 At. Natron. (*Monatsber. der Berl. Akad. 629. 1866.*)

Ueber den Leblanc'schen Sodaprocess,

von J. Kolb.

Die Resultate dieser längeren Arbeit des Verf.'s, auf deren Mittheilung wir uns beschränken müssen, bestehen in Folgendem: Bei Gegenwart von lauwarmem oder kaltem Wasser findet zwischen Schwefelcalcium und kohlensaurem Natron keine Wechselwirkung statt. Es ist daher gleichgültig, ob man den kohlensauren Kalk im Ueberschusse gegen das schwefelsaure Natron anwendet (nach der Dumas'schen Gleichung $2\,NaOSO_3 + 3\,CaO,CO_2 + 12\,C = 2\,NaO,CO_2 + CaO,2\,CaS + 10\,CO + 3\,C$), oder ob man beide Salze zu gleichen Aequivalenten anwendet (nach der Gleichung von Dubrunfaut: $NaOSO_3 + CaO,CO_2 + 4\,C = NaO,CO_2 + CaS + 4\,CO$). Ist nämlich die Bildung des Oxysulphurets unumgänglich nothwendig, so muss das erste Verhältniss eine vollkommen kohlensaure Soda geben, während das zweite nur eine Lauge von Schwefelnatrium geben darf. Ist dagegen das Schwefelcalcium wirklich in alkalischen Laugen unlöslich, so dürfen beide Resultate nur in Bezug auf die Kausticität differiren, die bei dem ersten Verhältnisse wegen des überschüssigen Kalks grösser sein muss. Der Verf. hat nun (bei Versuchen im Grossen) gefunden, dass das durch Einwirkung von Kohle auf ein Gemenge von gleichen Aequivalenten schwefelsauren Natrons und kohlensauren Kalks entstandene kohlensaure Natron und Schwefelcalcium sich leicht durch Auslaugung mit lauwarmem oder kaltem Wasser trennen lässt.

Die erste Reaction, die im Ofen vor sich geht, ist die Reduction des schwefelsauren Natrons, wobei Kohlensäure, nicht Kohlenoxyd, entsteht, während gleichzeitig der kohlensaure Kalk in freien Kalk übergeht. Man erhält auch eine ganz gleiche und vollkommen kohlensaure Soda, wenn man die Kreide durch Kalk ersetzt. Es geht aus beiden Thatsachen hervor, dass die Kohlensäure der Kreide nicht zur Bildung der Soda beiträgt, und Versuche im Laboratorium haben den Verf. zu dem Schlusse geführt, dass es die theils durch Reduction des schwefelsauren Natrons entstehende, theils in den Ofengasen enthaltene Kohlensäure ist, unter deren Einflusse die Endreaction sich vollzieht. Es wird dadurch erklärlich, warum man in geschlossenen Tiegeln so schwierig Soda bereiten kann, während es sehr leicht in einer von Kohlensäure durchströmten Röhre gelingt. Man kann demnach die Bildung der Soda durch drei Gleichungen versinnlichen:

$$NaOSO_3 + 2\,C = CO_2 + NaS$$
$$CaO,CO_2 + C = 2\,CO + CaO$$
$$NaS + CaO + CO_2 \text{ (im Ueberschusse)} = NaOCO_2 + CaS.$$

Ganz trockne Luft hat zwischen 0° und 100° keinen wahrnehmbaren Einfluss auf rohe Soda. Sie wirkt selbst nicht durch ihre Kohlensäure. Versuche haben nämlich gezeigt, dass vollkommen trockne Kohlensäure weder auf wasserfreien Kalk, noch auf wasserfreies Schwefelcalcium einwirkt. Bei Rothgluth, und selbst etwas darunter,

oxydirt dagegen die Luft das Schwefelcalcium, und der gebildete schwefelsaure Kalk wirkt beim Auslaugen schädlich. Feuchte Luft wirkt im Gegentheile sehr energisch auf rohe Soda, indem sie an den Kalk Wasser und Kohlensäure abtritt und das Schwefelcalcium oxydirt.

Beim Auslaugen der rohen Soda erhält man ein verschiedenes Resultat, je nach der Concentration der Flüssigkeit, der Dauer der Behandlung mit Wasser und der Temperatur. Die längere Dauer der Digestion und eine erhöhte Temperatur begünstigen nicht nur die Kaustification eines Theils der Soda durch den Kalk, sondern sie bewirken auch eine geringe Reaction zwischen Schwefelcalcium und kohlensaurem Natron, die auf der Bildung von Calciumsulphhydrat zu beruhen scheint. Die Concentration der Lauge und die Gegenwart von kaustischem Natron treten dieser Bildung entgegen, die durch überschüssigen Kalk nicht verhindert wird. Wenn es also von Nutzen ist, in der rohen Soda etwas freien Kalk zu haben, so hat dies nur den Zweck, eine geringe Menge kaustisches Natron zu erzeugen, das der Schweflung der Laugen entgegenwirkt. (*Compt. rend. T. 62. p. 638. Mars 1866* — ausführlich in *Annal. de Chim. et de Phys. 4. sér. T. 7. p. 118.*)

Kleine Mittheilungen.

Notiz über die Iodphenylsäure, von Peter Griess. Eine wässrige Lösung von Schwefelsäure-Diazoiodbenzol zersetzte sich beim Kochen zu Iodphenylsäure, nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Schwefelsäure-Diazoiodbenzol}}{C_6H_3IN_2,SH_2O_4} + H_2O = \underset{\text{Iodphenylsäure.}}{C_6H_5IO} + N_2 + SH_2O_4$$

Die Iodphenylsäure krystallisirt in langen, schmalen, leicht schmelzbaren, weissen Blättchen, ist schwer in Wasser und leicht in Alkohol und Aether löslich und besitzt einen an Iod und Phenylsäure erinnernden Geruch.

Vor einiger Zeit hatte Hofmann die Vermuthung ausgesprochen, dass das Iodanilin vom Bromanilin verschieden zusammengesetzt sei und hat diese Verschiedenheit durch die Formeln $\left.\begin{matrix}(C_6H_4Br)\\H_2\end{matrix}\right\}N$ und $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\I\\H\end{matrix}\right\}N$ ausgedrückt. Der Verf. kann jedoch dieser neuen Formel des Iodanilins nicht beistimmen, da, wenn das Iod sich nicht im Phenylradical befindet, schon die Bildung der Diazoiodbenzolverbindung schwer erklärlich, das Auftreten der Iodphenylsäure bei obiger Reaction aber vollends ganz unverständlich bleiben würde. *(Zeitschrift für Chemie Neue Folge. Bd. 1. Heft 14. S. 427.)*

Reaction auf Harnsäure, von Ernst Dietrich. Bei der Zersetzung von Harnsäure durch bromirtes alkalisches unterchlorigsaures Natron wird nicht aller Stickstoff frei, so dass man diese Reaction nicht zur Bestimmung der Harnsäure benutzen kann. Man bemerkt aber dabei das Auftreten einer intensiv rosenrothen Färbung, wahrscheinlich von Alloxantinbildung herrührend, die wieder verschwindet, namentlich wenn man mehr bromirte Lauge zusetzt. Dieselbe Reaction hat der Verf. auch bei Schlangenexcrementen hervorrufen können. Bei Taubenmist und Guano stört die Anwesenheit schmutzig bräunlicher Färbungen, doch liess sich eine etwas röthliche Färbung gleichfalls erkennen. Die bromirte Bleichflüssigkeit war von der

Stärke, dass 25 C.-C. derselben 46,2 Mgrm. Stickstoff entsprachen. Der Verf. glaubt, dass diese Reaction in manchen Fällen der bekannten Murexidreaction vorzuziehen sein dürfte. *(Zeitschrift f. analyt. Chemie. 4. Jahrg. 2. Heft. S. 176.)*

Ueber die Einwirkung des Natriumamalgams auf die Homologen des Nitrotoluols, von A. Werigo. In seiner letzten Mittheilung *(Centralbl. 1865. S. 1060)* hat der Verf. aus Nitroxylol und Nitrocumol rothe krystallinische Körper erhalten, die er für Azoxylid und Azocumid hielt. Diese Vermuthung ist jetzt bezüglich des Azoxylids durch die Analyse bestätigt worden. Dieser Körper krystallisirt in ziegelrothen Nadeln, löst sich leicht in Alkohol und Aether, schmilzt bei 120° und verdampft in höherer Temperatur unzersetzt. Die Farbe der Dämpfe ähnelt der der Bromdämpfe.

Behandelt man das Nitroxylol von vornherein mit grösseren Mengen Natriumamalgam, als zur Bildung des Azoxylids nöthig ist, so erhält man farblose, sehr leicht sublimirbare Nadeln, die wahrscheinlich ein Wasserstoffadditionsproduct des Azoxylids sind. *(Zeitschrift für Chemie, Neue Folge. Bd. 1. Hft. 10. S. 312.)*

Untersuchung celtischer Schmucksachen, von E. Kopp. Die bei Mackwiller am Unter-Rhein in alten Gräbern aufgefundenen Gegenstände sind offenbar celtischen Ursprungs und rühren aus der Periode der römischen Herrschaft her.

1. Ein grosser, mit einer ziemlich dicken weisslichen Kruste bedeckter Ring:

Zinn	7,785
Kupfer	89,710
Silber	0,410
Blei	1,290
Eisen	0,520
	99,715

2. Kleiner Ring:

Zinn	13,312
Kupfer	83,755
Silber	0,403
Blei	1,804
Eisen	Spur
	100,274

3. Dicker schwärzlicher Ring, von hornigem oder holzartigen Aussehen. Die Masse lässt sich mit dem Messer schneiden. Die Textur ist homogen und feinkörnig. Mit einem harten Körper gerieben, nimmt sie sofort eine schöne Politur an. Bis zu 200° lässt sie sich, ohne zu erweichen, erhitzen, darüber hinaus entwickelt sie weisse Dämpfe, die sich leicht entzünden lassen, als Rückstand bleibt eine zusammenhängende, gebranntem Thone ähnliche Masse, die hauptsächlich aus Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd besteht. Im Ganzen enthielt der Ring:

Verbrennliche organische Materie	41,50
Mineralbestandtheile	58,50
	100,00

Durch Aether und Benzin lassen sich organische Substanzen ausziehen, mit Salpetersäure entwickeln sich salpetrige Dämpfe. Wahrscheinlich ist der Ring daher auf die Weise gemacht worden, dass man zu einer bituminösen oder harzigen Substanz in der Wärme fein gepulverten und trocknen Thon hinzufügte, und das Ganze durch Drücken in die gehörige Form brachte. *(Comptes rend. T. 61. p. 1068. Dieb. 1865.)*

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

ANZEIGER.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

In unserm Verlage ist so eben erschienen:

Die Prüfung der Arzneimittel

nebst Anleitung zur Revision
der öffentlichen und Privat-Apotheken, Dispensir- und Mineralwasser-Anstalten, Droguerie- und Materialwaaren-Handlungen.
Zum Gebrauch
für Medicinalbeamte, Aerzte, Apotheker und Gewerbtreibende
von **Dr. Ewald Wolff,**
Königl. Regierungs- und Medicinal-Rath in Breslau, Mitglied des Königl. Medicinal-Kollegiums für die Provinz Schlesien, mehrerer gelehrten Gesellschaften wirkliches und correspondirendes Mitglied u. s. w.
und **B. Hirsch,** Apotheker in Grünberg.

49 Bogen gr. 8. geheftet. Preis 2 Thlr. 22½ Sgr.

Berlin, 21. April 1866.
Königliche Geheime Ober-Hofbuchdruckerei (R. v. Decker).

Batka, *Monographie der Cassiengruppe* **Senna.** Gr. 4° in Umschlag geh. mit 6 lithographirten Abbildungen. Preis 2 Thlr. 15 Ngr.
Verlag von *Friedrich Tempsky* in Prag.

Anzeige über Apothekeneinrichtungen.

Um den Herren Pharmaceuten der Zollvereinsstaaten, welche Apotheken neu einrichten oder schon bestehende renoviren wollen, den Bezug von hier aus (bis zum Anschluss) zu erleichtern, bin ich bereit, bei vollständigen Einrichtungen in Glas-, Porcellan- und Holzgefässen die Versteuerung selbst zu übernehmen, und zwar gegen Vergütung von 2 Ngr. = 10 Kr. ö. W. per Stück Glasgefäss; 2½ Ngr. = 12½ Kr. ö. W. per Stück Porcellanbüchse und ¼ Ngr. = 1½ Kr. ö. W. per Stück Holzbüchse, nebst der frachtfreien Lieferung zu Wasser nach: Altona, Berlin, Dessau, Dresden, Hamburg, Harburg, Kiel, Lauenburg, Leipzig, Lübeck, Lüneburg, Magdeburg, Riesa, Schwerin, Stettin, Torgau, Wismar, Wittenberge.

Hiernach kann sich ein Jeder der P. P. Herren Apotheker eine sichere Berechnung machen und versichert sein, nicht nur eine durchaus gleichförmige und correcte Schrift auf allen Standgefässen zu finden, sondern man wird auch gegen andere Bezugsquellen bei Glas- wenigstens ein Drittheil, bei Porcellan- und Holzbüchsen ein Fünftheil an Anschaffungskosten ersparen.

Der Ruf, den das böhmische bleifreie Glas besitzt, und die bedeutende Erweiterung meines, von meinem Vater unter der Firma **Wenzel Batka** zuerst in's Leben gerufenen Apothekeneinrichtungsgeschäfte, gewähren mir die Beruhigung, in Bezug der Billigkeit, geschmackvollen Ausstattung, Solidität und Einfachheit, sowie der schnellen Ausführung jeder billigen Anforderung gerecht werden zu können. Vollständige Prospecte über Apothekeneinrichtungen und chemische Gerätschaften werden auf Verlangen gratis per Kreuzband versendet.

Franz Batka in Prag, Böhmen.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 19. Neue Folge. 11. Jahrg. **9. Mai 1866.**

Inhalt. Ueber die festen Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers, von J. Fritsche. — Ueber die Bildung von Trithionsäure durch freiwillige Reduction von schwefligsaurem Kali, von C. Saintpierre. — Neue Untersuchung über die in dem flüchtigsten Theile des Steinkohlentheeröles enthaltenen Kohlenwasserstoffe, von C. Greville-Williams. — Ueber den Leblanc'schen Sodaprocess, von J. Pelouze. — Ueber die Erzeugung des Anilinschwarz und über das chlorsaure Ammoniak als Oxydationsmittel, von Rosenstiel. — Englands Kohlenreichthum und seine Dauer. — Ueber die Bestimmungsformen des Kobalts und Nickels, von Fr. Gauhe. — Zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl, von Ludwig Rinmann. — Iodbestimmung mit Hülfe von Chlorsilber, von K. Kraut. — Ueber Reduction in neutralen Flüssigkeiten, von Lorin. — Ueber die Zusammensetzung der Espartofaser oder des Spanischen Grases, und dessen Anwendung in der Papier-Manufaktur, von Stevenson Macadam. — Photographien auf Milchglas, von Penabert.

Ueber die festen Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers,

von J. Fritsche.

Bereits in einer früheren Abhandlung (*Centralbl. 1862. S. 845*) hat der Verf. eines neuen festen Kohlenwasserstoffes Erwähnung gethan, der sich im Steinkohlentheere befindet, eine prächtig orangerothe Farbe besitzt und im Stande ist, grossen Mengen von farblosen Kohlenwasserstoffen eine schöne gelbe Farbe zu ertheilen. Dieser Körper, den der Verf. *Chrysogen* nennt, ist in der festen Substanz enthalten, welche sich aus dem sogenannten schweren Steinkohlenöle absondert, und welche aus einem Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe besteht, zu deren Darsellung sie das Material bildet. Das Rohmaterial, das der Verf. zu seinen Versuchen benutzte, stammte aus einer Steinkohlentheer-Destillation in Glasgow und war ein pulverförmiger Körper von citronengelber Farbe, in harte Kuchen zusammengepresst, und den Namen *Paranaphtalin* führend. Zur Darstellung der gelb färbenden Substanz aus diesem Materiale behandelte es der Verf. mit Steinkohlenöl, wobei er grosse gelbe Blätter erhielt, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel immer dunkler gelb wurden und eine grün-

schillernde Farbe annahmen, während in der Lösung ein weniger gefärbtes Product zurückblieb. Dabei kam es darauf an, nicht nur den richtigen Concentrationsgrad der Lösung, sondern auch den richtigen Moment beim Abkühlen für die Filtration zu treffen, denn das am meisten gefärbte Product scheidet sich zuerst aus und je früher man nach beginnendem Ausscheiden filtrirt, desto dunkler gefärbte Blätter erhält man gewöhnlich, aber desto kleiner ist auch ihre Menge. Diese Blätter zeigten lange kein besonderes Verhalten gegen andere Lösungsmittel, nachdem der Verf. sie jedoch oftmals dieser so zu nennenden Concentrationsarbeit unterworfen hatte, erhielt er endlich eine kleine Menge dunkel grüngelber Blätter, welche beim Behandeln mit Aether ein eigenthümliches Verhalten zeigten. Sie wurden nämlich von Aether gleichsam angefressen, und es blieb Anfangs ein orangefarbenes zusammenhängendes Gerippe zurück. Bei weiterem Behandeln mit Aether zerfiel auch dieses allmälig zu einem orangefarbenen Pulver, welches auf dem Filter, auf dem man es durch Aether ausgewaschen hatte, zurückblieb. Dieses Pulver ist das Chrysogen. Man darf dasselbe indess nicht zu lange auswaschen, da es in geringem Grade in Aether löslich ist; löst man es nun in der Wärme in Steinkohlenöl, so erhält man es beim Abkühlen in prachtvoll orangefarbenen, goldglänzenden, höchst dünnen Blättchen. Auf diese und ähnliche Weise gelang es dem Verf. mit unsäglicher Mühe, nach und nach 0,75 Grm. Chrysogen darzustellen, ohne doch eine weitere Garantie für seine Reinheit, als sein gleichmässiges Verhalten gegen Lösungsmittel u. s. w. zu haben. Die beiden Analysen, die der Verf. mit Producten von zwei Darstellungen anstellte, stimmen daher auch nicht überein, zumal die erstere von beiden noch dadurch beinahe unbrauchbar gemacht wurde, dass aus dem Verf. unerklärlicher Ursache ein anorganischer Rückstand blieb, der, da er aus dem bei der Analyse benutzten Platinschiffchen herausgefallen war, sich der Rückwägung entzog. Man kann indess wohl mit Sicherheit annehmen, dass das Chrysogen nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht, und dass es sich seinem geringen Wasserstoffgehalte zufolge (4,7 p. c.) den mit Pikrinsäure verbindbaren Kohlenwasserstoffen näher anschliesst, als den gegen 14 p. c. Wasserstoff enthaltenden paraffinartigen Körpern.

Das Chrysogen ist ein sehr schwer löslicher Körper, Benzol und seine Homologen sind noch seine besten Lösungsmittel. 1 Th. Chrysogen braucht jedoch 2500 Th. Benzol von gewöhnlicher Temperatur und 500 Th. kochendes Benzol zu seiner Auflösung. Auch in Essigsäure ist das Chrysogen nur sehr schwierig löslich, und in Alkohol und Aether noch weniger. Die Krystalle, in denen sich das Chrysogen aus der kochend gesättigten alkoholischen Lösung ausscheidet, bestehen aus gut ausgebildeten rhombischen Tafeln, oder aus blattartig ausgebreiteten Aggregaten von ihnen. Eine ausgezeichnete Eigenschaft des Chrysogens ist das Vermögen, grossen Quantitäten von anderen an und für sich farblosen Kohlenwasserstoffen eine schön gelbe Farbe zu ertheilen. Löst man z. B. 1 Th. Chrysogen mit 1000 Th. des in grossen Blättern krystallisirenden Kohlenwasserstoffes $C_{38}H_{16}$ in

5000 Th. Steinkohlenöl kochend auf, so erhält man eine intensiv gelb gefärbte Lösung, welche beim Erkalten durch Ausscheidung grünlichgelber Blätter gänzlich erstarrt; ebenso erhält man einen schön grüngelben Körper durch Zusammenschmelzen beider Substanzen in den angegebenen Verhältnissen. Die so erhaltenen gelben Substanzen verhalten sich vollkommen so, wie die gelben Körper, welche man aus den festen Destillationsproducten des Steinkohlentheers erhält, und diese verdanken daher ihre gelbe Farbe einer grösseren oder geringeren Beimischung von Chrysogen. Anfangs glaubte der Verf. es mit Laurent's Chrysen zu thun zu haben, überzeugte sich indess bald, dass dies nicht der Fall sei. Laurent bezeichnet die Farbe des Chrysens in reinem Zustande als schön gelb ohne allen Stich ins Orangefarbene oder Grünliche, und ein solcher, von den durch Chrysogen gefärbten Kohlenwasserstoffen gänzlich verschiedener und Laurent's Chrysen wenigstens ähnlicher Körper findet sich in der That auch in den allerletzten Producten der Destillation des Steinkohlentheers.

Der Schmelzpunkt des Chrysogens liegt bei ungefähr 280—290°. Bei dieser Temperatur schwärzt es sich indess bereits, während ein Theil mit etwas veränderten Eigenschaften sublimirt. In concentrirter Schwefelsäure ist das Chrysogen ohne grosse Veränderung löslich und fällt daraus beim langsamen Anziehen von Wasser in Gestalt feiner Flocken wieder nieder. Höchst concentirte Salpetersäure greift das Chrysogen sehr energisch an.

Durch directes Sonnenlicht werden die Lösungen des Chrysogens rasch gebleicht, wobei sich ein krystallisirtes farbloses Umwandlungsproduct zu bilden scheint, das beim Schmelzen wieder eine orangegelbe Farbe annimmt. Indess hat der Verf. nicht zu entscheiden vermocht, ob diese Farbe von regenerirtem Chrysogen herrührte. (*Bull. de l'acad. impér. de St.-Pétersbourg. T. 9. p. 406.*)

Ueber die Bildung von Trithionsäure durch freiwillige Reduction von schwefligsaurem Kali,

von C. Saintpierre.

Die von Langlois entdeckte Reaction zur Darstellung von Trithionsäure S_3O_5,HO, indem man eine Lösung von zweifach schwefligsaurem Kali mit Schwefelblumen behandelt, ist in mehrfacher Beziehung noch nicht ganz aufgeklärt, namentlich in Bezug auf die Rolle, die der freie Schwefel und der Sauerstoff der Luft dabei spielen kann. Folgende Versuche hat der Verf. daher unternommen, um zu einer genügenden Einsicht in diese Reaction zu gelangen.

50 Grm. kohlensaures Natron, in Wasser gelöst, wurden in saures schwefligsaures Salz verwandelt in zwei Gefässe vertheilt und jeder Portion soviel gut ausgewaschene Schwefelblumen zugesetzt, dass ihre Menge 2 Aequivalente auf 1 Aequivalent des schwefligsauren Salzes betrug. Das eine Gefäss wurde hierauf zugeschmolzen und beide im

Dampfbade auf ungefähr 30° erhitzt, indem man dafür Sorge trug, dass das Niveau in dem offenen Gefässe constant blieb. Nach einigen Tagen hatte sich in beiden Ballons sowohl Trithionsäure als Schwefelsäure gebildet, ohne dass die Menge der Schwefelblumen abgenommen hatte. Letztere hatte sich sogar etwas vermehrt. Ein zweiter Versuch, der ganz ähnlich in einem luftfreien verschlossenen Gefässe angestellt und 11 Monate lang bei einer Temperatur von 35—40° fortgesetzt wurde, ergab ein ganz ähnliches Resultat. Nach dem Oeffnen nach Verlauf dieser Zeit enthielt das Gefäss noch schweflige Säure, ferner Schwefelsäure und Trithionsäure und das Gewicht der Schwefelblumen hatte ganz entschieden zugenommen. Es geht aus diesen Versuchen deutlich hervor, dass weder Luft noch Schwefel zur Bildung von Trithionsäure nothwendig sind, dass Schwefel bei der Reaction in Freiheit gesetzt wird, und dass endlich die schweflige Säure des zweifach schwefligsauren Kalis fähig zu sein scheint, sich selbst zu Schwefel und Trithionsäure zu reduciren, wobei nothwendig Schwefelsäure mit entstehen muss.

Zur Bestätigung dieser Ansicht verwandelte der Verf. 30 Grm. geschmolzenes kohlensaures Kali in zweifach schwefligsaures Salz, brachte die Lösung auf 200 C.-C. und vertheilte sie in mehrere Röhren, die er, während die Lösung darin zum Kochen erhitzt war, zuschmolz. Eine dieser Röhren wurde noch an demselben Tage wieder aufgebrochen, und die darin während der Operation des Fällens und Zuschmelzens entstandene Schwefelsäure bestimmt. Die übrigen Röhren wurden erst mehrere Tage im Wasserbade, dann einige Wochen im Dampfbade erhitzt, ohne dass ein Niederschlag darin sichtbar geworden wäre, und endlich wurden dieselben der Temperatur des Laboratoriums überlassen. Nach 3 Jahren endlich fing die Flüssigkeit an trübe zu werden und nach 4 Jahren hatte sich ein deutlicher Niederschlag gebildet.

Bei dem Aufbrechen der Röhren zeigte sich die Flüssigkeit stark sauer, es war keine Gasentwickelung bemerkbar, dagegen hatte sich viel Schwefelsäure gebildet, die durch Baryt ausgefällt wurde. Im Filtrate fand sich trithionsaures Kali und trithionsaurer Baryt, die von einander getrennt mit schwefelsaurem Kupferoxyd und salpetersaurem Quecksilberoxydul die charakteristischen Reactionen der Trithionsäure gaben. Der ausgeschiedene Schwefel war vollständig in Schwefelkohlenstoff löslich. Eine andere Säure, als die Trithionsäure und Schwefelsäure liess sich nicht nachweisen. Das erhaltene Salz zersetzte sich mit Säuren nicht nach Art der unterschwefligsauren Salze und gab mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen schwarzen, und keine Spur eines gelben Niederschlags.

Diese Zersetzung geht, wie der Verf. später nachweisen will, nach folgender Gleichung vor sich: $5(SO_2)_2KaOHO = 5SO_3,KaO + PO_5, HO + 2S + 4HO$. (*Compt. rend. T. 62. p. 632. Mars 1866.*)

Neue Untersuchung über die in dem flüchtigsten Theile des Steinkohlentheeröles enthaltenen Kohlenwasserstoffe,

von C. Greville-Williams.

Rectificirt man Benzin des Handels in Mengen von 800—1000 Liter auf einmal und fängt man die ersten zwei oder drei Liter gesondert auf, so erhält man eine sehr flüchtige Flüssigkeit, die zum grössten Theile unter 70° siedet und noch viel Benzin enthält. Dieselbe wurde mit einem grossen Ueberschusse von Schwefelsäure behandelt, wodurch man ungefähr den achten Theil davon abschied, der sich in der Säure nicht auflösen wollte. Nach zwei- oder dreimaligem erneuten Behandeln dieses Theils mit Säure wurde er durch Kali von der Säure befreit, getrocknet und über Natrium rectificirt, und dann der fractionirten Destillation unterworfen. Man erhielt von 10 zu 10 Graden Fractionen mit Siedepunkten von 70° an bis zu Temperaturen, die über das Quecksilberthermometer hinaus lagen. Die beträchtlichsten Fractionen destillirten indess um 215° herum. Die Analyse derselben ergab:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	88,45	88,49	88,98	88,64
Wasserstoff	11,18	11,23	11,12	11,18

Die erste und zweite Analyse bezieht sich auf eine zwischen 210 und 220° siedende Flüssigkeit von einer Darstellung, die dritte auf eine Flüssigkeit von einer anderen Darstellung, die zwischen 215 und 220° siedete, für die vierte hat der Verf. keine näheren Angaben gemacht.

Diese Zahlen stimmen sehr nahe mit mehreren Formeln, nämlich mit dem Phenyl-Amyl $C_{11}H_{16}$, dem Phenyl-Hexyl $C_{12}H_{18}$ und dem Phenyl-Heptyl $C_{13}H_{20}$, und da in diesem Falle eine Dampfdichtebestimmung offenbar das beste Mittel abgab, um zwischen diesen verschiedenen Formeln zu entscheiden, so wurde eine solche mit der grössten Sorgfalt ausgeführt. Gefunden wurde 5,78. Dieses Resultat stimmt am besten mit der Formel $C_{12}H_{18}$, wie folgende Vergleichung zeigt: $C_{12}H_{18}$ 5,605, $C_{11}H_{10}$ 5,121, $C_{13}H_{20}$ 6,089, weshalb der Verf. nicht ansteht, die Substanz für das gemischte Radical Phenyl-Hexyl $C_{12}H_{18}$ anzusehen. Man kann die Formel dieses Körpers entweder $\left.\begin{matrix}C_6H_6\\C_6H_{12}\end{matrix}\right\}$ oder $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_{13}\end{matrix}\right\}$ schreiben, da die Thatsache, dass er sich aus einer unter 70° siedenden Flüssigkeit bildet, die also nur zwischen engen Grenzen siedende Körper enthalten konnte, andere Formeln ausschliesst.

Diese Substanz ist demnach homolog mit dem Phenyl-Amyl von Tollens und Fittig (*Centralbl. 1865. S. 99*), es ist eine farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruche und einem spec. Gew. = 0,8731 bei 13,2°.

Der Verf. hofft später die Existenz von noch anderen gemischten Radicalen in den nach der oben mitgetheilten Methode dargestellten

Flüssigkeiten nachweisen zu können und verspricht gleichzeitig weitere Mittheilungen über eine aus dem Phenyl-Hexyl durch Reduction des Nitroproductes entstehende Base. (*Compt. rend. T. 62. p. 390. Février 1866.*)

Ueber den Leblanc'schen Sodaprocess,

von J. Pelouze.

Die rohe Soda enthält 4 Substanzen, die man als wesentliche betrachten kann, da sie allein eine wichtige Rolle bei den Reactionen spielen. Diese Substanzen sind kohlensaures Natron, Schwefelcalcium, kohlensaurer Kalk und freier Kalk. Freies Aetznatron ist in der rohen Soda nicht enthalten. Dies geht daraus hervor, dass Alkohol keine Spur dieses Körpers auszieht. Man könnte zwar einwenden, dass das Natron in wasserfreiem Zustande gegenwärtig und als solches in Alkohol unlöslich sein könnte, allein folgender Versuch beseitigt diesen Einwurf: Befeuchtet man rohe Soda mit Wasser, so giebt sie dennoch selbst nach längerer Zeit kein Alkali an Alkohol ab, während bei Gegenwart wasserfreien Natrons in der Soda ersteres sich jedenfalls mit dem Wasser verbunden haben und so in Alkohol löslich geworden sein würde. Schüttelt man jedoch gut gepulverte rohe Soda längere Zeit mit kaltem Wasser, so erhält man eine Lösung, die neben kohlensaurem Natron kaustisches Natron enthält. Wäscht man dieselbe rohe Soda auf einem Filter mit Wasser aus, anstatt sie mit demselben zu schütteln, so zeigt die Lösung zwar denselben alkalimetrischen Titre, wie bei dem vorhergehenden Versuche, jedoch hat der Gehalt an kaustischem Natron in der Lösung gegen den Gehalt an kohlensaurem Natron bedeutend abgenommen. Bei dem ersten Versuche hat man nämlich dem freien Kalke Zeit gelassen auf das kohlensaure Natron zu reagiren und dasselbe kaustisch zu machen, während bei dem zweiten Versuche die Schnelligkeit, mit der man ausgewaschen hat, und die unvollkommene Berührung, die zwischen kohlensaurem Natron und Kalk hat stattfinden können, die Reaction beider Körper auf einander eingeschränkt hat, so dass ein beträchtlicher Theil des kohlensauren Natrons der Einwirkung des Kalis entgehen konnte.

Man erhält bei diesen Versuchen zweierlei Rückstände von verschiedener Beschaffenheit. Der eine vom ersten Versuche, in welchem der Kalk kohlensauer geworden ist, reagirt natürlich nicht mehr auf eine Lösung von kohlensaurem Natron, während der andere letzterem Salze schnell die Kohlensäure entzieht und eine neue Quantität kaustischer Soda producirt. Den Fabrikanten ist dieser Einfluss der Art des Auslaugens auf die Kausticität der Lösung sehr wohl bekannt.

Der Verf. glaubt, dass diese Versuche einen vollkommenen Einblick in die Beschaffenheit des in der rohen Soda enthaltenen Kalks gestatten. Bei der Annahme eines Calciumoxysulphurets (2 CaS, CaO) dürfte der in dieser Verbindung gebundene Kalk, besonders bei nie-

deren Temperaturen keine Einwirkung auf kohlensaures Natron haben. Da nun die Laugen nichtsdestoweniger mehr oder wenig kaustisch sind, so sind die Verfechter der Existenz des Calciumoxysulphurets zu der Hypothese gezwungen, dass ein Theil des Kalks in freiem Zustande, ein anderer in Verbindung vorhanden sein müsse.

Die Rückstände der Fabriken enthalten je nach der Art, in welcher sie ausgelaugt worden sind, zwischen $^1/_2$ und 4 p. c. freien Kalk. Der Verf. kochte eine trockne und gepulverte Probe des Sodarückstandes (10 Grm.) aus der Fabrik von CHAUNY mit 10 Grm. reinem kohlensauren Natron und 200 C.-C. Wasser, filtrirte dann und wusch aus. Die Lösung wurde dann durch überschüssiges Chlorbarium gefällt, um sie von dem kohlensauren Alkali zu befreien, und das Filtrat von diesem Niederschlage in zwei Theile getheilt, in deren einem das kohlensaure und kaustische Natron und das Schwefelnatrium, im anderen das Schwefelnatrium allein volumetrisch bestimmt wurden. Die Differenz ergab das kaustische Natron, entsprechend 1,425 p. c. freiem Kalke im Sodarückstande.

Rohe Soda giebt, einige Stunden mit lauwarmem Wasser behandelt, alles Lösliche an dasselbe ab. Hat man bei einem alkalimetrischen Versuche den Gehalt der Lösung an kohlensaurem Natron, kaustischem Natron und an Sulphür bestimmt und lässt man nun eine Probe derselben rohen Soda vier Stunden lang mit Wasser kochen, so findet man den Gehalt der Lösung an kohlensaurem Natron bedeutend vermindert, den an Sulphür bedeutend vermehrt, den an kaustischem Natron aber constant geblieben. Es ist offenbar, dass diese Veränderung nur durch die Zersetzung einer Schwefelverbindung vor sich gegangen sein kann, da aber der Gehalt an kaustischem Natron derselbe geblieben ist, so muss man daraus schliessen, dass die fragliche Soda den Kalk nicht als Calciumoxysulphuret enthalten haben könne, weil sonst der bei der Zersetzung dieses Körpers frei werdende Kalk offenbar eine Vermehrung der Kausticität der Lösung hätte veranlassen müssen.

Diese Versuche zeigen, dass weder in der rohen Soda, noch in den Sodarückständen ein Oxysulphuret existirt. Dies wird auch andererseits dadurch bestätigt, dass der Verf. durch längere Einwirkung von Wasser auf rohe Soda einen Rückstand erhalten konnte, der genug Schwefelwasserstoff und Kohlensäure enthielt, um allen Kalk zu neutralisiren. Bleibt übrigens etwas Kalk im Ueberschusse ($^1/_2$—$1^1/_2$ p. c.), so ist dieser Umstand jedenfalls der Kieselsäure und Thonerde zuzuschreiben, mit welchen diese geringe Menge Kalk in Verbindung ist. Auch die Analysen, die der Verf. mit Rückständen aus den Fabriken von THANN und CHAUNY anstellte, zeigten die Abwesenheit von freiem Kalk. Beide bestehen aus Schwefelcalcium und kohlensaurem Kalk, nur in etwas verschiedenem Verhältnisse, da das ursprüngliche Verhältniss zwischen schwefelsaurem Natron und kohlensaurem Kalke in beiden Fabriken ein etwas verschiedenes ist. Der Verf. schliesst mit der Versicherung, dass folgende Regel ohne Ausnahme gültig sei: Jede unter den gewöhnlichen industriellen Bedingungen entstandene rohe

Soda giebt bei hinreichend verlängerter Berührung mit Wasser einen Rückstand, in dem die Sättigung des Kalks vollständig ist.

Berechnet man aus dem Sodarückstande (der beinahe allen Schwefel und alles in der rohen Soda vorhandene Calcium enthält) aus den für Schwefel und Calcium gefundenen Werthen die ursprünglich angewandten Mengen von schwefelsaurem Natron und kohlensaurem Kalk, so findet man, dass das Verhältniss zwischen beiden sich nicht geändert hat. Es ist dies ein Beweis für die Richtigkeit der Ansicht der Fabrikanten, dass die aus der schmelzenden Soda hervortretende bläuliche Flamme keine schweflige Säure enthält. Dagegen ist es bekannt, dass man in Bezug auf das Natrium einen Verlust erleidet, und dass das schwefelsaure Natron bei weitem nicht die berechnete Menge Soda giebt. Ob dieser Verlust durch Verflüchtigung des Natriums beim Schmelzen veranlasst wird, wie einige Fabrikanten glauben, ist zweifelhaft, gewiss ist jedoch, dass der Rückstand 3—4 p. c. Alkali enthält, die für den Fabrikanten verloren sind. Ebenso verursacht die Bildung von Schwefelnatrium während des Auslaugens einen weiteren Verlust.

Da, wie der Verf. vor Kurzem (dieser Jahrg. S. 147) gezeigt hat, das Schwefelcalcium durch Wasser etwas verändert wird, indem sich lösliches Calciumsulphhydrat bildet, so wird man beim Titriren der Lösung mit Schwefelsäure Gefahr laufen, einen zu hohen Gehalt an Alkalisalzen zu finden. Man darf daher weder zu lange noch zu kurz auswaschen. Am besten verfährt man, wenn man 30 Grm. der durch ein Haarsieb gegangenen Soda mit 300 C.-C. Wasser eine Stunde lang schüttelt. 50 C.-C. repräsentiren dann die gewöhnliche Versuchsmenge, der Rest dient zur Prüfung auf Kausticität und Sulphüre.

Was frühere Mittheilungen von Kopp anlangt, der einen Rückstand mit mehr als 12 p. c. Kalk untersuchte, welcher trotzdem nur ganz unbedeutende Mengen kohlensaures Natron kaustisch machen konnte, so lässt es der Verf. dahingestellt, ob hier nicht ein Irrthum von Seiten Kopp's obwalten kann. Denn abgesehen von dem ganz abnormen Gehalte an kohlensäure- und schwefelwasserstofffreiem Kalk enthielt derselbe Rückstand nach Kopp auch noch 7 p. c. Schwefelnatrium. Unter den verschiedenartigsten Proben, die er untersuchte, hat der Verf. wenigstens nicht eine einzige von so anormaler Zusammensetzung auffinden können.

Ferner hat W. Hofmann Calciumoxysulphuret ($2CaS, CaO$) darzustellen gesucht, indem er 2 Aeq. schwefelsauren Kalk mit 1 Aeq. freiem Kalk und mit Kohle calcinirte. Das Product vermochte kohlensaures Natron nicht kaustisch zu machen, und er glaubt sich daher berechtigt, mit Kopp den Sodarückstand für identisch mit dieser Verbindung ansehen zu dürfen. Abgesehen nun davon, dass die erwiesene Existenz des Calciumoxysulphurets überhaupt, immer noch nichts für die Existenz dieser Verbindung in der rohen Soda beweisen würde, so hat der Verf. bei Wiederholung der Hofmann'schen Versuche dieselben auch nicht bestätigen können. Beim Erhitzen von Kohle, schwefelsaurem Kalk und freiem Kalk in obigen Verhältnissen reducirt sich nämlich der

schwefelsaure Kalk, und die dadurch entstehende Kohlensäure entweicht theils, theils verbindet sie sich mit dem Kalke, so dass ein Gemenge von Schwefelcalcium und von kohlensaurem Kalk resultirt, das ganz natürlich kohlensaures Natron nicht kaustificiren kann. Steigert man jedoch die Temperatur bei diesem Processe bedeutend, so zersetzt sich natürlich der kohlensaure Kalk, und man hat dann ein Gemenge von Kalk und Schwefelcalcium, das kohlensaures Natron sehr leicht kaustificirt.

Rohe Soda ist also nach Analyse und Reactionen ein Gemenge von kohlensaurem Natron, Schwefelcalcium, kohlensaurem Kalk und freiem Kalk. Durch verlängerte Einwirkung von Wasser giebt die rohe Soda eine gewisse Menge kaustisches Natron, die im Verhältnisse zu dem in ihr enthaltenen freien Kalke steht. Unter diesen Bedingungen hinterlässt die Soda einen Rückstand, in welchem aller Kalk durch Kohlensäure oder freien Kalk gesättigt ist, und der unfähig ist, kohlensaures Natron zu kaustificiren. Man kann ihn mit einem kohlensauren Alkali zerstören, ohne dass bei seiner Zersetzung die geringste Menge kaustisches Natron entstände, was unfehlbar der Fall sein müsste, wenn in diesem Rückstande Kalk mit Schwefelcalcium verbunden wäre. Da beim Auslaugen der Soda im Grossen die Bedingungen für eine vollkommene Reaction des freien Kalks auf das kohlensaure Natron nicht gegeben sind, so enthält der Rückstand öfters etwas freien Kalk, gewöhnlich 1—3, manchmal sogar 3—6 p. c. Hat man aber eine rohe Soda, so kann man, je nach der Art, wie man auslaugt, in dem Rückstande freien Kalk lassen, oder nicht, und es ist daher erklärlich, wie manche Rückstände kohlensaures Natron kaustificiren können, während andere dies nicht thun. Endlich beweist zur Zeit nichts die Existenz eines Calciumoxysulphurets 2 CaSCaO, noch die einer anderen Verbindung zwischen Kalk und Schwefelcalcium.

(*Compt. rend. T. 62. p. 314. Févr. 1866.*)

Ueber die Erzeugung des Anilinschwarz und über das chlorsaure Ammoniak als Oxydationsmittel,

von Rosenstiel.

Die Gemische, welche man gegenwärtig anwendet, um das Anilinschwarz auf Baumwolle zu erzeugen, enthalten alle ausser dem Anilinsalze ein Ammoniaksalz, chlorsaures Kali und Schwefelkupfer, also ein Gemisch, welches durch eine Reihe doppelter Zersetzungen chlorsaures Ammoniak zu erzeugen vermag. Nun hat das chlorsaure Ammoniak die Eigenschaft, beim Austrocknen sich in langsamer und continuirlicher Weise zu zersetzen in Chlor, Sauerstoff, Wasser und Stickstoff, und es ist sehr wahrscheinlich, dass dieses Chlor und dieser Sauerstoff, indem sie auf das Anilin wirken, das Schwarz erzeugen. Nach dieser Anschauungsweise müsste man Anilinschwarz ohne Kupfersalz erzeugen können. Die interessante Mittheilung von Paraf (*Cen-*

tralbl. 1866. S. 44) über ein Anilinschwarz, welches durch Einwirkung der Chlorsäure auf das chlorwasserstoffsaure Anilin erzeugt wird, hat den Verf. nun veranlasst, bezüglich dieser Frage die folgenden Versuche anzustellen.

Als Anhaltspunkt stellte er drei bekannte Anilinschwarz dar, nämlich: 1. eines mit weinsteinsaurem Anilin und Schwefelkupfer; 2. eines mit chlorwasserstoffsaurem Anilin und Schwefelkupfer; 3. eines mit Kieselflusssäure (nach Paraf).

Ferner stellte er als neue Anilinschwarz dar: a) eines mit chlorsaurem Ammoniak und chlorwasserstoffsaurem Anilin; b) eines blos mit chlorsaurem Anilin; c) eines mit chlorsaurem Anilin, in verschiedenen Verhältnissen mit chlorwasserstoffsaurem Anilin gemischt; d) eines mit zweifach-schwefelsaurem Ammoniak, gemischt mit chlorsaurem Kali.

Um diese Proben vergleichbar zu machen, wandte er für alle dieselbe Quantität von Anilin und chlorsaurem Kali an, oder äquivalente Mengen der anderen erwähnten chlorsauren Salze, und brachte alle Gemische auf dasselbe Volum durch Zusatz eines Verdickungsmittels, welches aus Traganthwasser und in Wasser gelöster gerösteter Stärke bestand. Die Probestücke wurden gleichzeitig auf der Walzendruckmaschine gedruckt, 40 Stunden lang der Oxydationskammer ausgesetzt, dann durch kohlensaures Natron und zweifach-chromsaures Kali passirt, geseift und hiernach getrocknet. Alle hatten ein Schwarz geliefert.

Bei der Classification der Farbe nach der Schönheit des Schwarz ergaben sich als äquivalent: das Schwarz mit Schwefelkupfer und dasjenige mit chlorsaurem Ammoniak; hiernach kam das Schwarz mit Kieselflusssäure, welches, obgleich sehr dunkel, eine weniger schöne Nüance besass; das zweifach-schwefelsaure Ammoniak, das chlorsaure Anilin, die Gemische von chlorsaurem und chlorwasserstoffsaurem Anilin, gaben ebenfalls ein schönes, aber weniger intensives Schwarz.

Man schritt hiernach zur Untersuchung der Veränderung des Gewebes. Das Probestück mit chlorsaurem Ammoniak wurde am wenigsten geschwächt gefunden; diejenigen mit Schwefelkupfer waren etwas mehr geschwächt, sowie auch diejenigen mit chlorsaurem Anilin; aber das Schwarz mit zweifach-schwefelsaurem Anilin und dasjenige mit Kieselflusssäure hatten wegen ihres sauren Zustandes das Baumwollenzeug am meisten geschwächt.

Aus Vorstehendem ergiebt sich, dass das chlorsaure Ammoniak mit dem salzsauren Anilin ein schönes Schwarz liefert, welches wie Paraf's Schwarz kein Kupfer enthält, vor letzterem aber den Vorzug hat, die Faser des Gewebes nicht zu schwächen.

Das chlorsaure Ammoniak scheint ein schätzbares Oxydationsmittel zu sein, welches wegen seiner langsamen Wirkung noch andere Anwendungen im Zeugdrucke gestatten wird, z. B. zur Oxydation des

Catechu etc. Verf. beabsichtigt auf diesen Gegenstand später zurückzukommen. (Aus *Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse* durch *Polyt. Journ. Bd. 179. S. 65.*)

Englands Kohlenreichthum und seine Dauer.

Die Frage über die Erschöpflichkeit der Kohlenlager in England beschäftigt schon seit geraumer Zeit die dortigen Industriellen. Von besonderem Interesse ist daher nachstehender Artikel, welchen der „Economist", in wirthschaftlichen Tagesfragen unbestritten die gediegenste engliche Wochenschrift, veröffentlicht:

Unter dem Titel: „Die Kohlenfrage" hat Jevons dem Publicum eine Anzahl wohlgeordneter und meistens unbestreitbarer Thatsachen vorgelegt und sie mit einer Reihe von anregenden Erwägungen begleitet, welche Jeder, der Theilnahme hegt für die zukünftige Entwickelung und Grösse seines Landes, sehr wohl thun wird, in ernste Ueberlegung zu ziehen. Für Wenige wird es der Erinnerung bedürfen, wie vollständig unsere Prosperität und commercielle und industrielle Ueberlegenheit auf der „billigen Kohle" ruht. Kohlen und Eisen machen England zu Dem, was es ist; und sein Eisen hängt von seiner Kohle ab. Andere Länder besitzen eben so viel Eisenerz wie wir, und mehrere besseres als wir; aber kein Land (mit Ausnahme Amerikas, welches noch unentwickelt ist) hat reichlich Kohlen und Eisenstein in der erforderlichen Nähe. Wir haben keine weiteren natürlichen Anlagen für Erreichung industrieller Grösse, als unseren Vorrath von Kohlen und Eisen; fast alle rohen Stoffe für unsere Manufacturen kommen zu uns von ferner her; wir importiren viel von unserer Wolle, das Meiste von unserem Flachse, alle unsere Baumwolle und alle unsere Seide. Unsere Eisenbahnen und unsere Dampfboote werden von Eisen gemacht und von Kohlen betrieben, so auch gegenwärtig viele Fahrzeuge unserer Kriegsmarine. Kohle ist das Brod unserer grossen Fabriken, Eisen einer unserer Hauptexportartikel. Ganz besonders unsere Maschinenarbeit ist es, worin wir andere Nationen übertreffen; unsere Maschinen sind es, die unsere erfolgreichen textilen Fabricate hervorbringen, und das Eisen, aus welchem die Maschinen construirt sind, wird gefördert, geschmolzen, gegossen, gehämmert, zu Geräthen verarbeitet durch Kohlen und Dampf, welchen Kohlen erzeugen. Man glaubt, dass wenigstens die Hälfte der in Grossbritannien gewonnenen Kohle von den verschiedenen Zweigen unseres Eisenhandels verbraucht wird.

Wenn wir diese Thatsachen im Sinne behalten, so werden wir leicht begreifen, dass die Lebensfragen rücksichtlich des Reichthums, des Fortschrittes, der Grösse unseres Landes diese sind: „Ist unser Vorrath an Kohle unerschöpflich? und, wenn nicht, wie lange wird er dauern?" Jevons setzt uns in den Stand, diese beiden Fragen zu beantworten. Dieser Vorrath ist weit entfernt, unerschöpflich zu sein; er ist im Wege des Erschöpfens, und wenn wir fortfahren, unsern Ver

brauch an Kohlen von Jahr zu Jahr im Verhältnisse unseres jetzigen Mehrverbrauchs zu vermehren, so wird er nicht mehr hundert Jahre vorhalten. Unsere geologischen Kenntnisse sind jetzt so gross und so sicher, und das, was wir hier die unterirdische Aufnahme unserer Inseln nennen können, ist in solcher Vollständigkeit geschehen, dass wir mit ziemlicher Sicherheit sowohl die Ausdehnung, die Mächtigkeit und die Zugänglichkeit unserer Kohlenfelder, sowie die jährlich an die Oberfläche gebrachte und verbrauchte Quantität Kohlen kennen. Der ganze noch in Grossbritannien befindliche Kohlenvorrath bis zu einer Tiefe von 4000 Fuss wird auf 80,000 Millionen Tonnen geschätzt. Unser jährlicher Verbrauch betrug in 1860 etwa 80 Millionen Tonnen. Nach diesem Verhältnisse würde die erreichbare Kohle noch 1000 Jahre ausreichen. Aber unser Verbrauch ist jetzt in stetiger Vermehrung begriffen, der Consum steigt $3^1/_2$ p. c. pro Jahr, und wird im Jahre 1880 nicht 80, sondern 160 Millionen betragen, und, wenn er in dieser Weise fortfährt zu steigen, so werden die ganzen 80,000 Millionen Tonnen vor dem Jahre 1960 erschöpft sein. Ja, dieser Zeitpunkt wird vielleicht noch etwas früher erreicht sein, denn unsere Berechnung schliesst alle Kohle bis zu 4000 Fuss Tiefe ein, und bis jetzt ist keine Kohle bis zu einer grösseren Tiefe als 2500 Fuss ausgebeutet worden; auch glauben wir nicht, dass Minen, wenn überhaupt, dann noch nutzbar in einer Tiefe von 4000 Fuss betrieben werden können.

Wir wissen natürlich, dass thatsächlich unsere Kohlenfelder innerhalb dieser Periode nicht ausgenutzt sein werden. Wir sind uns klar darüber, dass das gegenwärtige Verhältniss der jährlichen Vermehrung nicht beibehalten werden kann. Mit jedem Jahre haben wir tiefer zu steigen für unsere Zufuhr; und tiefer gehen heisst, grössere und grössere Kosten für Arbeit, Maschinerie, Ventilation, Wasserhaltung, Unfälle u. s. w. aufwenden müssen. Grössere Tiefe bedeutet daher einen erhöhten Preis für die emporgehobene Kohle, und diese Erhöhung des Preises wird den Verbrauch zurückhalten. Allein es ist gerade diese bevorstehende Erhöhung des Preises und nicht die endliche Erschöpfung, welche wir zu fürchen haben; denn es ist diese Erhöhung, welche unser Maass des Fortschritts limitiren und uns unserer besonderen Vortheile und industriellen Oberhoheit berauben wird. Sehen wir ein wenig näher den Modus operandi an. Die Schwierigkeit des Betriebes und des Förderns der Kohle wächst schnell, je mehr die Grube tiefer wird oder je nachdem untergeordnete Gruben überhaupt ausgebeutet werden können; die Hitze wird mehr und mehr unerträglich, die Stollen, Strecken und Querschläge werden länger, die Gefahr wird grösser, die Ventilation kostspieliger, die Quantität Wassers, die abzuhalten oder hinaufzuschaffen ist, schwerer zu bewältigen. Ein sehr kurzer Zeitraum kann Maschinenkohle und Schmelzkohle von 5 auf 10 *s* die Tonne erhöhen. Nun verbraucht aber eine Baumwollenspinnerei von gewöhnlicher Grösse für ihre Dampfkraft 80 Tonnen Kohle per Woche. Dies macht zu 5 *s* 1000 L. das Jahr; zu 10 *s* per Tonne dagegen 2000 L. Aber die Baumwollenspinnerei ist voll von Maschinerien, und ein grosses Moment in den Kosten dieser Maschinerie ist die zum Schmel-

sen und Verarbeiten des Eisens, woraus die Maschinerie besteht, verwendete Kohle. Die Eisenbahnen, welche die Kohle zur Fabrik bringen und das Calico und Garn zurückführen zum Exporthafen, sind von Eisen gemacht und durch Kohlen betrieben; ebenso die Dampfboote, welche die Baumwolle zu unseren Gestaden führen und das Garn nach Deutschland exportiren; — der Preis des Transports, welcher ein sehr bedeutender Factor in den Gesammtkosten unserer Fabrikate ist, wird daher bedeutend vermehrt werden, sowohl mittelbar wie unmittelbar, durch eine Steigerung der Kohlenpreise. Eine Erhöhung in diesem Preise von 5 auf 10 *s* per Tonne kann als gleichbedeutend mit 2000 Pfd. St. das Jahr auf die Betriebskosten einer grösseren Baumwollenspinnerei geschätzt werden. Das heisst, jeder Fabrikant würde im Vergleiche mit der gegenwärtigen Lage der Dinge und im Vergleiche mit fremden Ländern eine Last von 2000 Pfd. St. das Jahr sich auferlegt sehen, und würde deshalb den Preis seiner Waaren in diesem Verhältnisse erhöhen müssen. Wie lange würde es ihm möglich sein, bei diesem Missstande, oder wie es richtiger wäre zu sagen, bei dem Fortfall seiner gegenwärtigen vortheilhafteren Lage, mit seinen Concurrenten Schritt zu halten? Und wie lange wird die Kohle selbst zum Preise von 10 *s* per Tonne geliefert werden?

Und dann beachte man, dass der Stillstand im Verbrauche der Kohle, d. h. die Verzögerung des Zeitpunktes ihrer endlichen und gänzlichen Erschöpfung, nur durch die Steigerung der Preise hervorgerufen werden kann, und dass in dem Augenblicke, wo er eintritt, der Verfall unseres relativen industriellen Supremats begonnen hat. Wir werden das Ausgehen unserer Kohle in dem kurzen Zeitraume eines Jahrhunderts vermeiden; allein wir werden das nur können, indem wir weniger verbrauchen, und jetzt weniger verbrauchen, heisst weniger Eisen produciren, weniger Calico und Wollenmanufacte exportiren, weniger Schiffe verwenden, eine geringere Bevölkerung unterhalten, aufhören in unserem Fortschritte, zurückweichen von unserer günstigeren Stellung. Wir können allerdings bewirken, dass unsere Kohle noch tausend Jahre vorhält, anstatt hundert, und die unvermeidliche Erhöhung ihres Preises auf ein sehr unbedeutendes Maass reduciren; allein wir können dies nur, indem wir im Stillstande bleiben, und im Stillstande bleiben heisst, durch andere Nationen uns im Wettlaufe überflügeln lassen, unsere ganze jährliche Vermehrung der Bevölkerung exportiren, vergleichsweise, wenn nicht positiv, ärmer und schwächer werden.

Und kein Vorbeugen dieses Endresultates scheint möglich in der Theorie, noch in der Praxis irgend ein Mittel, es zu modificiren.

Wir können immerhin, heisst es, sparen im Verbrauche der Kohle, aber erstlich sind die grösseren Ersparungen, welche vernünftiger Weise in Aussicht genommen werden können, bereits eingeführt. Im Schmelzen des Eisenerzes werden zwei Drittel weniger Kohle verwendet als früher, und im Betriebe unserer Dampfmaschinen die Hälfte weniger. Zweitens ist es nur eine Steigerung im Preise der Kohle, welche uns zum sparsameren Gebrauche derselben anstacheln wird;

und gerade diese Steigerung des Preises ist der Beweis und das Maass unserer Gefahr. „Exportirt keine Kohle mehr", ruft man aus, und so schont euren Vorrath. Wir können aber dieses Auskunftsmittel nicht anwenden, wäre es selbst weise, es zu thun, oder im Einklange mit unserer Handelspolitik, ohne die Hälfte unserer Schifffahrt in Verwirrung zu stürzen, indem wir sie ihres Ballasttransportes berauben; und selbst dann würde das Uebel kaum mehr als gemildert sein. „Warum, fragen Andere, sollten wir nicht, sobald unsere eigenen Vorräthe erschöpft sind, Kohlen von anderen Ländern importiren, welche noch reich sein werden an Mineral-Brennstoffen und so unseren Mangel ersetzen?" Einfach darum nicht, weil von allen Handels- und Industrie-Artikeln die Kohle der umfangreichste im Verhältnisse zu seinem Werthe ist; und dass der Umstand, sie zur Hand zu haben, sie im Ueberflusse, billig und ohne Transportkosten zu haben, es ist, welcher uns unsere industrielle Ueberlegenheit verschafft hat. Mit Kohle, von Amerika gebracht, mit Kohle zu einem Preise, welchen sie dann kosten würde, können wir weder unser Eisen schmelzen, unsere Maschinen im Betriebe halten, unsere Locomotiven treiben, unsere Schiffe fahren, unsere Garne spinnen, noch unsere Tuche weben. Lange, ehe wir unseren Brennstoff importiren müssten, wäre das Spiel zu Ende.

Von 136 Millionen Tonnen Kohlen, welche gegenwärtig in der Welt gewonnen werden, produciren Grossbritannien 80 Millionen und die Vereinigten Staaten nur 20. Allein das ist nur so, weil wir den Vorsprung hatten, und unsere Bevölkerung weit dichter ist, und weil unser Eisen und unsere Kohle für einander bequem liegen und auch bequem zum Transport. Sobald Amerika dicht bevölkert sein wird, wird sowohl unsere Eisen- wie unsere Kohlen-Ueberlegenheit — und Alles was daraus folgt — auf Amerika übergehen; denn die Vereinigten Staaten sind in dieser Hinsicht unermesslich reicher als selbst England. Ihre Kohlenfelder werden auf 196,000 Quadratmeilen an Ausdehnung geschätzt, während die unsrigen nur 5400 haben. Und das ist nicht Alles: ihre Kohlen sind oft besser in Qualität und unvergleichlich zugänglicher als die unseren, hauptsächlich im Ohio-Thale. An einigen Stellen in Amerika ist der Preis der Kohle am Förderpunkte selbst jetzt schon nur 2 *s* per Tonne, gegen 6 *s* in England.

(Durch *Berg- u. Hüttenm. Zeitg. S. 99. 1866.*)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Bestimmungsformen des Kobalts und Nickels, von Fr. Gauhe. Vorliegende Arbeit bildet die Fortsetzung der früheren Mittheilung des Vrf. über die Bestimmungsformen des Kobalts *(Ctrlbl. 1865. S. 1086)*. Angewandt wurde zur Prüfung eine chemisch reine Nickellösung, die in 50 C.-C. 0,2832 Nickel enthielt.

Fällt man das Nickel aus heisser Lösung mit verdünnter Kalilösung, so erhält man ein etwas zu hohes Gewicht, da das Nickeloxydul ähnlich wie das Kobaltoxydul, einen geringen Theil des Fällungsmittels zurückhält. Gefunden 0,3603 Grm. Oxydul = 0,2834 Grm. Nickel, oder im Wasserstoffstrome bis zum constanten Gewichte geglüht 0,2836 Grm. Nickel. Die Methode giebt also bei sorgfältigem Auswaschen mit siedendem Wasser einen äusserst geringen Fehler.

Die Wägung des Nickels als schwefelsaures Oxydul giebt wenigstens für technische Zwecke befriedigende Resultate, wenn man beim Glühen vorsichtig verfährt.

Die Ausfällung des Nickels als Schwefelnickel mit Hülfe farblosen Schwefelammoniums gelingt leicht, wenn man die von FRESENIUS *(Anl.. z. quant. Anal. 5. Aufl. S. 143 u. 144)* angegebenen günstigen Bedingungen einhält.

Nach ROSE's neueren Angaben soll Schwefelnickel mit Schwefel gemengt im Wasserstoffstrome sehr stark geglüht auch bei weiterem Glühen der geschmolzenen Masse ein constantes Gewicht geben. Diese Angabe kann der Verf. nicht bestätigen, obgleich er die Temperatur bis zum Schmelzen des Niederschlags steigerte. Das Gewicht des Niederschlags blieb in keinem Falle constant, und die aus den einzelnen Wägungen unter Zugrundelegung der Formel Ni_2S berechneten Resultate differirten um mehrere Procente mit der aus dem Nickelgehalte der Lösung abgeleiteten Zahl. *(Zeitschrift f. analyt. Chem. 4. Jahrg. 2. Heft. S. 188.)*

Zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl, von LUDWIG RINMAN. Löst man ein Stück ungehärteten Stahl in Salzsäure von 1,12 spec. Gew. unter Erhitzung auf, wie man sie anwenden kann, ohne dass Ueberkochen eintritt, und setzt man nach vollendeter Auflösung noch etwa eine halbe Stunde lang das Kochen fort, so bleibt kein kohliger Rückstand. Wird dagegen der ungehärtete Stahl ohne Erwärmung langsam gelöst, so entsteht ein kohliger Rückstand, der durch Kochen nicht verschwindet. Von demselben Stahle mit 1,5 p. c. Gesammtkohlenstoff konnte der Verf. auf diese Weise bis 0,6 p. c. ungelösten kohligen Rückstand erhalten. Derselbe scheint reiner Kohlenstoff mit einer Spur Siliciumoxyd zu sein. CARON *(Centralbl. 1863. S. 548)* fand auch dasselbe. Gehärteter Stahl liefert keinen Rückstand, wofern nicht ein Theil des Stahls ungehärtet geblieben ist. Mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) erhält man beinahe dieselben Resultate. Bei allen Lösungsversuchen hat der Verf. Stahl in Stücken angewandt, niemals in fein vertheiltem Zustande. Weil bei der raschen Auflösung des Stahls, um das Verdunsten der Flüssigkeit zu beschränken, immer eine Retorte oder ein gut bedecktes Becherglas angewandt wurde, kann derselbe nicht sagen, inwiefern die oben genannte Eigenschaft des ungehärteten Stahls, allen Kohlenstoff entweichen zu lassen, auch bei Zutritt der Luft stattfindet. *(Zeitschr. f. anal. Chem. 4. Jahrg. 2. Heft. S. 159.)*

Iodbestimmung mit Hülfe von Chlorsilber, von K. KRAUT. Der Verf. war in der Lage, in einem seltenen Körper, dem iodwasserstoffsauren Aethyltropin, das Iod bestimmen zu müssen, und wählte dazu folgenden Weg: 1,1 Grm. salpetersaures Silber wurde mit Salzsäure in Chlorsilber verwandelt und dieses durch Decantiren ausgewaschen. Das Waschwasser liess man durch ein gewogenes Filter gehen, welches das wenige aufgeschlämmte Chlorsilber zurückhielt. Dem ausgewaschenen Chlorsilber wurden nunmehr 0,6322 Grm. iodwasserstoffsaures Aethyltropin zugesetzt, wodurch nach einigen Minuten Stehens und Erwärmens die Umwandlung so vollständig erreicht war, dass salpetersaures Palladium kein Iod mehr in der aufstehenden Flüssigkeit anzeigte. Das auf demselben Filter gesammelte Iod- und Chlorsilber wog nach dem Auswaschen, Trocknen und Schmelzen 1,1217 Grm., woraus sich sein Gehalt an Iod zu $\frac{127.0{,}1932}{127 - 35{,}5}$, oder zu 0,2681 Grm. = 42,41 p. c. ergiebt. Berechnet waren 42,76 p. c. Iod.

Die ablaufende Lösung enthält salzsaures Aethyltropin, das sowohl zur Darstellung der freien Base mittels Silberoxyd, wie auch des Platindoppelsalzes ohne Weiteres benutzt werden kann, was bei kostspieligem Material nicht ohne Bedeutung ist. *(Zeitschr. f. anal. Chem. 4. Jahrg. 2. Heft. S. 167.)*

Ueber Reduction in neutralen Flüssigkeiten, von LORIN. Die Methode des Verf. gründet sich auf folgende Thatsache: Ammoniaksalze entwickeln mit Zink und Wasser Wasserstoff, oft schon bei gewöhnlicher Temperatur, besser aber noch bei ungefähr 40°. Diese Eigenschaft hat der Verf. nicht nur bei den verschiedenartigsten Ammoniaksalzen, sondern auch bei den Salzen von Methyl-, Aethyl- und Naphtylamin und bei Anilinsalzen bestätigt gefunden. Die Menge des entwickelten Wasserstoffgases scheint eine Function des Aequivalents der Säure des Salzes zu sein. 1 Aeq. schwefelsaures Ammoniak, 66 Grm., gab z. B. mindestens 1 Aeq.

Wasserstoff, mehr als 12 Liter. Unter den übrigen Metallen zeigt höchstens das Eisen noch gleiche Wirksamkeit, aber weniger intensiv.

Die günstigsten Verhältnisse traten bei Gegenwart von Zink und Eisen mit Ammoniak und einem Ammoniaksalze ein. Eine derartige Mischung entwickelt Wasserstoff beinahe so schnell, wie verdünnte Schwefelsäure, und man kann in ein Paar Minuten ein Liter Gas auffangen. Erwärmt man hierbei noch etwas, so wird die Reaction tumultuarisch.

Eine Ausnahme von dieser Regel macht nur das salpetersaure Ammoniak, welches in verdünnter Lösung bei einer Temperatur von ungefähr 50° Stickoxydul entwickelt.

Auf diese Weise gelang es dem Verf., Aceton in Propyl-Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur umzuwandeln. *(Bulletin de la Soc. Chim. pag. 430. Décbr. 1865.)*

Ueber die Zusammensetzung der Esparto-Faser oder des Spanischen Grases, und dessen Anwendung in der Papier-Manufactur, von Stevenson Macadam. Während der letzten drei Jahre kamen grosse Mengen eines spanischen Grases nach England, die bei dem hohen Preise der Lumpen als gutes Ersatzmittel für dieselben in der Papierfabrication dienen. Ihre Zusammensetzung ist:

Feuchtigkeit	9,62
Oel	1,23
Eiweiss-Körper	5,46
Holzfaser	56,28
Stärke, Gummi, Zucker	22,37
Asche	5,04
	100,00

Um das Gras zu dem genannten Zwecke verwenden zu können, wird es sorgfältig gereinigt und sodann der Einwirkung einer kaustischen Sodalösung unterworfen. Die Kochvorrichtungen dazu fassen gewöhnlich 12 Ctr. (engl.) Faser, auf die man 800—900 Gallonen Wasser und $1^1/_2$ Ctr. kaustische Soda anwendet. Die Kochkessel sind entweder offen oder geschlossen, und man setzt das Kochen ungefähr 6—8 Stunden fort. Dann wird die Faser mit Wasser gut ausgewaschen und auf gewöhnliche Weise verarbeitet, nur dass man etwas mehr Bleichpulver braucht. Da die Faser jedoch sehr kurz ist, und das Papier daher sehr leicht zerbrechlich werden würde, so setzt man gewöhnlich der Masse ein gleiches Gewicht aus Lumpen bereiteten Stoff zu. Die meisten der schottischen Zeitungen werden jetzt auf ein derartiges Papier gedruckt. Einen Uebelstand hierbei bildet die grosse Menge kaustischer Flüssigkeit, die man erhält, und die man selbst mit viel Wasser verdünnt nicht gut in Flüsswässer laufen lassen kann. Man dampft daher die Lauge ein, oder lässt sie in grosse offene Gruppen laufen, in denen die Flüssigkeit durch einen sandigen und kiesigen Boden allmälig hindurchsickert. *(Chem. News No. 304. p. 151. Septbr. 1865.)*

Photographien auf Milchglas, von Penabert. Man verfährt folgendermaassen: Auf das passend gereinigte Milchglas bringt man gewöhnliches Collodium, das jedoch mindestens ein Jahr alt sein muss, da dieses, wie der Verf. gefunden hat, das passendste ist. Dann taucht man die Platte drei Minuten lang in ein Bad, das auf 100 Gr. Wasser 7 Grm. salpetersaures Silber, und auf 2000 Grm. 16 Grm. reine Salpetersäure enthält, und setzt ungefähr 50 Secunden in der Camera obscura dem Lichte aus. Die Entwickelung des Bildes geschieht auch durch die gewöhnliche Eisenvitriollösung, der man jedoch noch $^2/_3$ Wasser und $^1/_5$ brenzliche Essigsäure hinzufügt. Nach der Entwickelung fixirt man mit einer sehr schwachen Lösung von unterschwefligsaurem Natron, bringt in ein sehr schwaches Bad von Schwefelammonium und wäscht schliesslich gut aus. Die Haltbarkeit dieser Photographien ist so gross, dass sie selbst der Einwirkung von Säuren widersteht. *(Compt. rendus T. 61. p. 1137. Décembre 1865.)*

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 20. Neue Folge. 11. Jahrg. 16. Mai 1866.

Inhalt. Ueber die Einwirkung des Phosphortrichlorids auf die Salze der aromatischen Amine, von A. W. Hofmann. — Ueber die Rolle, welche das Kupfer bei der Bildung des Anilinschwarz spielt, von Rosenstiel. — Ueber Bromnitrobenzoësäuren, von H. Hübner und Ohly. — Ueber den Allyl-Aethyläther, von Morkownikoff. — Ueber Di- und Trichlor-Xylol, von W. Hollemann. — Ueber einige Eigenthümlichkeiten im Verhalten des Amylens, von E. Erlenmeyer. — Ueber eine neue Bildungsweise der Salicylsäure, von E. Drechsel. — Litterarische Neuigkeiten.

Ueber die Einwirkung des Phosphortrichlorids auf die Salze der aromatischen Amine,

von A. W. Hofmann.

Ausgangspunkt folgender Versuche war eine zufällige Beobachtung. Gelegentlich einer eingehenden Untersuchung über die chlorirten, bromirten und nitrirten Abkömmlinge des Anilins war eine grössere Menge von Phenylacetamid durch die Einwirkung des Acetylchlorids auf Anilin dargestellt worden. Aus dem bei dieser Reaction reichlich entstehenden Nebenproducte, dem chlorwasserstoffsauren Anilin, sollte das Anilin durch Zersetzung mit Natriumhydrat wiedergewonnen werden. Nachdem sich bei der Destillation die grössere Menge des zurückgebildeten Anilins verflüchtigt und in der Vorlage angesammelt hatte, begann ein zähflüssiges Oel überzugehen, welches in der Röhre des Kühlapparates hängen blieb und allmälig zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Sie konnte mit Leichtigkeit durch Waschen mit kaltem und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt werden.

So wurden schöne weisse Blättchen erhalten, schmelzbar bei 137° und bei sehr hoher, mit dem Quecksilberthermometer nicht mehr erreichbarer Temperatur ohne alle Zersetzung flüchtig. Die Krystalle sind fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol, löslich ebenfalls in Aether. Die Lösungen sind neutral.

In Säuren sind die Krystalle ebenfalls leicht löslich; aus den Lösungen wird durch Alkali die ursprüngliche Substanz unverändert wieder gefällt. Die chlorwasserstoffsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen schwerlöslichen, krystallinischen Niederschlag. Die neue Substanz erwies sich somit als eine wohlcharakterisirte Base, deren Zusammensetzung durch die Verbrennung mit Kupferoxyd ohne Schwierigkeit bestimmt werden konnte. Sämmtliche analytische Ergebnisse stimmten unzweideutig mit der Formel

$$C_7H_7N,$$

als einfachstem atomistischen Ausdrucke für die neue Verbindung. Allein das ganze Verhalten des neuen Körpers und zumal die Rückbildung von Anilin und Essigsäure aus demselben durch die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure liess keinen Zweifel, dass dieser Ausdruck verdoppelt werden müsse, die Base mithin durch die Formel

$$C_{14}H_{14}N_2$$

darzustellen sei. Dieser verdoppelte Ausdruck fand denn auch in der Analyse des bereits erwähnten Platinsalzes, sowie eines sich ölförmig ausscheidenden aber bald krystallinisch erstarrenden schönen, salpetersauren Salzes Bestätigung, insofern sich ersteres nach der Formel

$$2\,[C_{14}H_{14}N_2, HCl], PtCl_4$$

letzteres nach der Formel:

$$C_{14}H_{14}N_2, HNO_3$$

zusammengesetzt erwies.

Woher stammt dieser Körper und in welcher Weise lässt sich obige Formel deuten? Durch Untersuchung des zur Darstellung des Phenylacetamids verwendeten Acetylchlorides war die Antwort auf diese Frage alsbald gegeben. Bei der Destillation desselben stieg das Thermometer, nachdem das Hauptproduct übergegangen war, allmälig von 55° auf 78°. Die zuletzt übergegangenen Theile waren reines Phosphortrichlorid. Letzteres musste sich offenbar an der Bildung der neuen Base betheiligt haben.

Der Verf. liess also zunächst Phosphortrichlorid auf Phenylacetamid einwirken. Bildung des neuen Körpers erfolgte, aber in unbefriedigendster Menge. Ganz anders gestaltete sich der Versuch, als Phenylacetamid und Anilin gleichzeitig in wechselnden Verhältnissen der Einwirkung des Chlorphosphors dargeboten wurden. Die Verbindung entstand in allen Fällen, allein die Ausbeute wechselte nach der Zusammensetzung der Mischung und schien am grössten, als 1 Th. Phosphortrichlorid, 2 Th. Anilin und 3 Th. Phenylacetamid mit einander gemischt und erhitzt wurden. Diese Gewichte entsprechen nahezu 1 Mol. Phosphortrichlorid, 3 Mol. Anilin und 3 Mol. Phenylacetamid, und die Reaction war somit nach der Gleichung:

$$3\,C_8H_7N + 3\,C_8H_9NO + PCl_3 = 3\,C_{14}H_{14}N_2 + H_3PO_3 + 3\,HCl$$

verlaufen.

Ganz ähnliche Resultate wurden erhalten, als statt des Anilins in diesem Versuche eine proportionale Menge des chlorwasserstoffsauren Salzes angewendet wurde.

Die Idee lag aber nahe, die Darstellung und Reinigung des Phenylacetamides zu umgehen und dasselbe während des Processes zu erzeugen. Zu dem Ende wurden 6 Mol. Anilin mit 3 Mol. Acetylchlorid versetzt und mit 1 Mol. Phosphortrichlorid gemischt. Das Resultat hätte nicht besser ausfallen können.

$$6\,C_6H_7N + 3\,C_2H_3OCl + PCl_3 = 3\,C_{14}H_{14}N_2 + H_3PO_3 + 6\,HCl$$

Von diesem Versuche bedurfte es nur noch eines einzigen Schrittes zur wahren Darstellung der neuen Verbindung und zur Ausbildung einer allgemeinen Methode für die Erzeugung zahlloser analoger Körper. Es war offenbar auch nicht nöthig, das Acetylchlorid noch erst besonders zu bereiten. Die neue Verbindung musste sich ebenso leicht erhalten lassen durch die Einwirkung des Phosphortrichlorids auf Anilin und Essigsäure. Die Mischung war nur in der Weise zu machen, dass sich nach der Umwandlung der Essigsäure in Acetylchlorid noch Phosphortrichlorid vorfand, um den Rest der Arbeit zu verrichten. Es mussten also in diesem Falle 6 Mol. Anilin mit 3 Mol. Essigsäure und 2 Mol. Phosphortrichlorid zusammentreten:

$$6\,C_6H_7N + 3\,C_2H_4O_2 + 2\,PCl_3 = 3\,C_{14}H_{14}N_2 + 2\,H_3PO_3 + 6\,HCl.$$

Die Reaction ist eine gewaltige und muss mit Vorsicht ausgeführt werden. Man mischt zunächst im Sinne der gegebenen Gleichung 3 Gew.-Th. Anilin mit 1 Gew.-Th. Essigsäure, und versetzt die in kaltem Wasser stehende Mischung langsam mit 2 Gew.-Th. Phosphortrichlorid, bei welchen Verhältnissen letzteres in kleinem Ueberschusse vorhanden ist. Die zähe Flüssigkeit wird alsdann ein Paar Stunden lang auf 160° erhitzt. Beim Erkalten gesteht sie zu einer harten, zerreiblichen, hellbraun gefärbten, durchscheinenden Harzmasse, welche sich fast ohne Rückstand — Spuren eines phosphorhaltigen amorphen Productes bleiben in der Regel ungelöst — in siedendem Wasser auflöst. Die klarfiltrirte Lösung nach dem Erkalten mit Natronlauge versetzt, liefert einen weissen krystallinischen Niederschlag, welcher nur gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt zu werden braucht. —

Die angeführten Gleichungen geben uns schon ein anschauliches Bild des Qualitativen und Quantitativen der beschriebenen Versuche, allein sie gestatten doch keinen Einblick in den eigentlichen Mechanismus der Reaction. Derselbe ist gleichwohl ein sehr einfacher. Das Phosphortrichlorid wirkt wasserbildend und wasseranziehend. Der erforderliche Sauerstoff ist in dem Phenylacetamid gegeben, allein das Molekül dieser Verbindung enthält nur noch 1 At. Wasserstoff des in ihr enthaltenen Ammoniakskelettes, die Wirkung erstreckt sich also stets noch auf ein anderes Anilin-Molekül, welches das zweite Wasserstoffatom liefert. Es entsteht auf diese Weise ein Diamin, in welchem neben zwei einwerthigen Phenylresten und einem aus den beiden ursprünglichen Ammoniakskeletten noch übrigen Wasserstoffatome die

Atomgruppe C_2H_3 dreiwerthig fungirt. Es sei gestattet, dieser Gruppe bis auf Weiteres den Namen *Aethenyl* * beizulegen.

Die neue Verbindung wäre alsdann Aethenyldiphenyldiamin

$$C_{14}N_{14}N_2 = \left.\begin{matrix}(C_2H_3)'''\\(C_6H_5)\\H\end{matrix}\right\}N_2$$

---

* Der Name *Aethenyl* für die Atomgruppe C_2H_3, welche in der neuen Base mit dem Werthe von 3 At. Wasserstoff fungirt, ist nach einem Nomenclaturprincipe gebildet, zu welchem der Verf. bei der gränzenlosen in der organischen Chemie herrschenden Namenverwirrung, zur Verständigung im engeren Schülerkreise bisweilen seine Zuflucht genommen hat. Vielleicht ist es einer weiteren Ausbildung fähig?

Es liegt in der eigenthümlichen Entwickelung der modernen Chemie, dass sich mehr als je zuvor das Bedürfniss geltend macht, die organischen Verbindungen um die Kohlenwasserstoffe zu gruppiren, und es würde sich also darum handeln, ein gutes Nomenclaturprincip für die Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoffe aufzufinden. Bereits sind der Versuche viele gemacht worden, ohne dass bis jetzt etwas wirklich Annehmbares zu Tage gefördert worden wäre.

In den Namen, die der Verf. construirt, ist die von LAURENT eingehaltene Methode der Namenbildung mit dem von GERHARDT vorgeschlagenen und mehr oder weniger adoptirten Principe verschmolzen.

Ein Beispiel möge die Bildung derartiger Namen versinnlichen. Betrachten wir die wichtigsten aller Kohlenwasserstoffreihen, die Homologen des Grubengases. Sämmtliche Glieder dieser Reihe lässt der Verf. in *an* endigen, indem er als Unterscheidung der Stufenfolge die ersten Sylben der lateinischen Zahlwörter vorsetzt, welche die Anzahl der in dem Molekül enthaltenen Kohlenwasserstoffatome bezeichnen; hiervon sind jedoch die drei ersten Glieder ausgenommen, für welche unterscheidende Benennungen, die den alten Namen entsprechen, mit Fug und Recht beibehalten werden können.

Durch Entfernung eines Wasserstoffatoms hört der Kohlenwasserstoff auf **gesättigt** zu sein, die zurückbleibende Atomgruppe ist **einwerthig** geworden. An die Stelle der Endung *an* tritt nunmehr die Endung *yl*. Ein zweites Wasserstoffatom tritt aus, die Atomgruppe wird **zweiwerthig** und endigt nunmehr in *en*, ein drittes Wasserstoffatom wird ausgeschieden, die Gruppe wird **dreiwerthig** und endigt in *enyl*. Mit der Entfernung eines vierten und fünften Atoms Wasserstoff steigt die Werthigkeit der rückständigen Gruppe noch mehr, sie wird **vier- und fünfwerthig** und erhält nunmehr die Endung *in* und *inyl* u. s. w.

So entstehen folgende Namen:

Methan	$(CH_4)^0$	Sextan	$(C_6H_{14})^0$
Aethan	$(C_2H_6)^0$	Septan	$(C_7H_{16})^0$
Propan	$(C_3H_8)^0$	Octan	$(C_8H_{18})^0$
Quartan	$(C_4H_{10})^0$	Nonan	$(C_9H_{20})^0$
Quintan	$(C_5H_{12})^0$	Decan	$(C_{10}H_{22})^0$

und ferner

Methan	$(CH_4)^0$	Aethan	$(C_2H_6)^0$	Propan	$(C_3H_8)^0$	Quartan	$(C_4H_{10})^0$
Methyl	$(CH_3)'$	Aethyl	$(C_2H_5)'$	Propyl	$(C_3H_7)'$	Quartyl	$(C_4H_9)'$
Methen	$(CH_2)''$	Aethen	$(C_2H_4)''$	Propen	$(C_3H_6)''$	Quarten	$(C_4H_8)''$
Methenyl	$(CH)'''$	Aethenyl	$(C_2H_3)'''$	Propenyl	$(C_3H_5)'''$	Quartenyl	$(C_4H_7)'''$
		Aethin	$(C_2H_2)^{IV}$	Propin	$(C_3H_4)^{IV}$	Quartin	$(C_4H_6)^{IV}$
		Aethinyl	$(C_2H)^V$	Propinyl	$(C_3H_3)^V$	Quartinyl	$(C_4H_5)^V$
				Propon	$(C_3H_2)^{VI}$	Quarton	$(C_4H_4)^{VI}$
				Proponyl	$(C_3H)^{VII}$	Quartonyl	$(C_4H_3)^{VII}$
						Quartun	$(C_4H_2)^{VIII}$
						Quartunyl	$(C_4H)^{IX}$

Auch die sauerstoffhaltigen Körper lassen sich einfach nach diesem Schema benennen.

und ihre Bildung, in einfachster Form gefasst, beruhte auf dem Austreten eines Wassermoleküls aus 1 Mol. Phenylacetamid und 1 Mol. Anilin.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}(C_2H_3)'''\\(C_6H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N_3$$

Diese Auffassung war noch durch den Versuch zu prüfen.

Iodäthyl übt bei 100° keine Wirkung auf das Aethenyldiphenyldiamin aus, allein bei 150° reagiren beide Körper aufeinander. Nach 5 bis 6stündigem Erhitzen war beim Erkalten aus der Mischung ein schönes Iodid auskrystallisirt. Es wurde mit Chlorsilber in das entsprechende Chlorid verwandelt und als Platinsalz gefällt. Die Analyse zeigte, dass die Aethylgruppe einmal eingetreten war. Durch Behandlung des Chlorids mit Natronlauge wurde die entsprechende Base abgeschieden. Sie ist ein dickflüssiges Oel, unlöslich in Wasser, welches in Berührung mit derselben nicht die mindeste alkalische Reaction annimmt. Bei erneuter Behandlung mit Iodäthyl wurde die Base zwar wiederum in ein Iodür verwandelt, allein die Untersuchung desselben ergab, dass eine Aufnahme der Aethylgruppe zum zweitenmale nicht stattgefunden hatte. Dies hätte gleichwohl im Sinne obiger Auffassung geschehen müssen. Der Versuch wurde deshalb mit Iodmethyl wiederholt, welches bekanntlich viel stärker reagirt, als Iodäthyl. Iodmethyl wirkt in der That auf das äthylirte Product schon bei 100° ein. Als das gebildete Iodid mit Silberoxyd zerlegt wurde, entstand eine stark alkalische Flüssigkeit, woraus sich alsbald erschliessen liess, dass zu der in der Verbindung bereits vorhandenen Aethylgruppe nunmehr auch noch die Methylgruppe getreten war; ein Schluss, welcher auch bei der Analyse des aus dieser Flüssigkeit gefällten Platinsalzes volle Bestätigung fand.

Aus diesem Versuche erhellt die Natur des Aethenyldiphenyldiamins in befriedigender Weise. Durch die Einwirkung des Iodäthyls war dasselbe in das tertiäre Diamin Aethenyläthyldiphenyldiamin

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_3)'''\\(C_2H_5)_2\\(C_6H_5)\end{matrix}\right\}N_2$$

übergegangen, welches schliesslich mit Iodmethyl die in Wasser lösliche alkalische Verbindung

$$[(C_2H_3)'''(C_2H_5)(C_6H_5)_2N_2)]\left.\begin{matrix}(CH_3)\\H\end{matrix}\right\}O$$

geliefert hatte.

Die aus dem *Aethylalkohol* entstehende Säure ist *Aethoxylsäure* (Essigsäure), die erste dem *Aethenalkohol* entsprechende würde *Aethoxensäure* (Glykolsäure), die zweite *Aethdioxensäure* (Oxalsäure) sein. Man würde von der *Oxylsäure*, von der *Oxensäure*, von der *Dioxensäure* einer Reihe, z. B. der Quartanreihe, sprechen, und Jeder wüsste, dass mit diesen Ausdrücken die Buttersäure, die sogenannte Butylmilchsäure und die Bernsteinsäure gemeint sind.

Bemerkenswerth ist die ausserordentliche Stabilität des Aethenyldiphenyldiamins. Wie bereits bemerkt, destillirt es bei sehr hoher Temperatur ohne Zersetzung. Durch Schmelzen mit Kaliumhydrat wird es kaum angegriffen. Die Zersetzung erfolgt aber mit Leichtigkeit mittels concentrirter Schwefelsäure. Schon bei gelindem Erwärmen entwickelt die Lösung des Aethenyldiphenyldiamins in Schwefelsäure Essigsäure, und beim Zusatz von Wasser zu der schwachgefärbten Flüssigkeit erstarrt dieselbe zu einem weissen Krystallbrei von *Sulphanilsäure*.

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_3)'''\\(C_6H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N_2 + 2.H_2SO_4 = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O + 2(C_6H_7N, SO_3)$$

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass sich die elegante Reaction zwischen dem Phosphortrichlorid und dem essigsauren Salze des Anilins, jenachdem man entweder die Säure oder die Base oder endlich beide variirt, zur Darstellung einer fast unabsehbaren Reihe von neuen Körpern eignet, deren Zusammensetzung für jeden besonderen Fall im Voraus bestimmt ist. Der Verf. hat nur wenig in dieser Richtung gearbeitet.

Toluidin verhält sich genau wie Anilin. Die gebildete Base ist von der Phenylbase kaum zu unterscheiden. Die Analyse des Platinsalzes führte zu der Formel

$$C_{16}H_{18}N_2 = \left.\begin{matrix}(C_2H_3)'''\\(C_7H_7)\\H\end{matrix}\right\}N_2$$

Weniger glatt verläuft die Reaction mit *Naphthylamin*. Das Product, erhalten durch die Einwirkung von 1 Mol. Phosphortrichlorid auf 3 Mol. Acetylchlorid und 6 Mol. Anilin war eine unerquicklich zähe, kaum krystallinische Masse, die selbst nach mehrfachem Lösen und Fällen die harzige Beschaffenheit beibehielt. Die Analyse des Platinsalzes führte gleichwohl zu der Formel

$$C_{22}H_{18}N_2 = \left.\begin{matrix}(C_2H_3)'''\\(C_{10}H_7)_2\\H\end{matrix}\right\}N_2$$

Anilin, Toluidin und Naphthylamin sind primäre Monamine; es schien von Interesse, auch ein secundäres Monamin in den Kreis der Betrachtung zu ziehen. Der Verf. wählte zu dem Ende das *Diphenylamin*. Als eine Mischung von gleichen Molekülen Diphenylamin und Phenylacetamid der Einwirkung des Chlorphosphors ausgesetzt wurde, verlief die Reaction wie gewöhnlich; die aus der Lösung des Chlorids mit Ammoniak gefällte Masse war aber nicht zum Krystallisiren zu bringen und musste deshalb als Platinsalz analysirt werden. Platinbestimmung sowohl wie Verbrennung zeigte, dass sich in der That das erwartete *Aethenyltriphenyldiamin* gebildet hatte

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}(C_2H_5)'''\\(C_6H_5)_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N_2$$

Ein ganz unerwartetes Resultat ergab dagegen die Einwirkung des Phosphortrichlorids auf eine Mischung von Essigsäure und *Methylanilin*. Indem der Verf. ausschliesslich mit einem secundären Monamin arbeitete, hatte er gehofft, die Reaction nach der Gleichung

$$3\left[\begin{matrix}C\,H_3\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N\Big] + \begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\Big\}O = 2\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}C_2H_3)'''\\(C\,H_3)_3\\(C_6H_5)_3\end{matrix}\Big\}N_3$$

verlaufen zu sehen.

Dies war aber nicht der Fall; die Einwirkung war eine unregelmässige und unter den Producten fand sich ein Chlorid, dessen zugehörige Base durch Silberoxyd in Freiheit gesetzt, sich mit alkalischer Reaction in Wasser löste, und in Form eines Platinsalzes gefällt, sich als Aethenyldiphenyldiamin erwies, welches sich zweimal die Methylgruppe angeeignet hatte. Man hatte es hier mit einer Verbindung von der Formel

$$[(C_2H_3)'''(C_6H_5)_2(CH_3)N_2](CH_3)\Big\}O$$

zu thun. Offenbar war hier die Methylgruppe aus einem der Methylanilinmoleküle als Chlormethyl entwickelt worden, welche sich auf das bereits fertige Aethenyldiphenylmethyldiamin geworfen und dasselbe in das obigem Oxyde entsprechende Chlorid verwandelt hatte.

$$2\,[(C_6H_5)(CH_3)HN]C_2H_3OCl = H_2O + [(C_2H_3)'''(C_6H_5)_2(CH_3)N_2]CH_3Cl$$

Noch mag hier einiger Versuche gedacht werden, welche mit den Abkömmlingen der Valeriansäure und der Benzoësäure ausgeführt worden sind.

Quintenyldiphenyldiamin. Zur Darstellung wurden 3 Mol. Valeriansäure mit 6 Mol. Anilin gemischt und die erkaltete Flüssigkeit langsam mit 2 Mol. Phosphortrichlorid versetzt. Ein Paar Stunden lang einer Temperatur von 150° ausgesetzt, lieferte das Gemisch eine zähe Masse, welche in Wasser löslich war. Natronlauge fällte eine krystallinische, in Wasser fast unlösliche Base, welche aus Alkohol umkrystallisirt ward. Die Verbrennung des bei 111° schmelzenden Körpers, sowie die Analyse eines in rhombischen Tafeln krystallisirenden, in Wasser schwer, in Alkohol fast unlöslichen Platinsalzes führte zu der Formel

$$C_{17}H_{20}N_2 = \begin{matrix}(C_5H_9)'''\\(C_6H_5)_2\\H\end{matrix}\Big\}N_2$$

Benzyldiphenyldiamin. Ersetzt man in der hier besprochenen Reaction die Essigsäure durch Benzoësäure, so entsteht die entsprechende Benzylverbindung. Der Verf. hat diesen Körper durch die Einwirkung von 1 Mol. Phosphortrichlorid auf eine Mischung von 3 Mol. Phenylbenzamid und 3 Mol. chlorwasserstoffsaurem Anilin dargestellt. Die Reaction verläuft wie gewöhnlich. Die äusserst schwache Base

krystallisirt in feinen seideglänzenden Nadeln, die Chlorwasserstoffsäure-Verbindung in dünnen, in Wasser schwer löslichen, glänzenden Blättchen, welche beim Umkrystallisiren den ganzen Säuregehalt verlieren. Die Analyse führte zu der erwarteten Formel:

$$C_{10}H_{16}N_2 = \left.\begin{matrix}(C_7H_5)'''\\(C_6H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N_2$$

Diese Verbindung ist schon früher von GERHARDT beobachtet worden. Er erhielt sie gelegentlich einer Arbeit über die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf die Amide, der letzten Untersuchung, welche vor seinem Tode ihn beschäftigte. Kurze, in seinem Nachlasse vorgefundene Notizen darüber sind von CAHOURS * veröffentlicht worden.

Die vorstehend betrachteten Phenyl-Verbindungen der Essigsäure- und Valeriansäuregruppe reihen sich naturgemäss an einen Körper an, welchen der Verf. schon früher, allein auf ganz anderem Wege, erhalten und unter dem Namen *Formyldiphenyldiamin* ** beschrieben hat, für den er aber im Sinne seiner gegenwärtigen Nomenclaturanschauungen den Namen *Methenyldiphenyldiamin* aussprechen möchte. — Der Verf. erhielt diesen Körper bei der Einwirkung des Chloroforms auf das Anilin; seine Beziehung zu den vorhergenannten Verbindungen erhellt aus einem Blick auf die Formeln

Methenyldiphenyldiamin $C_{13}H_{12}N_2 = \left.\begin{matrix}(CH)'''\\(C_6H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N_2$

Aethenyldiphenyldiamin $C_{14}H_{14}N_2 = \left.\begin{matrix}(C_2H_3)'''\\(C_6H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N_2$

Quintenyldiphenyldiamin $C_{17}H_{20}N_2 = \left.\begin{matrix}(C_5H_9)'''\\(C_6H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N_2$

Es schien der Mühe nicht unwerth, die Analogie des auf so abweichendem Wege erhaltenen Methenyl-Diphenyldiamins mit den in dieser Notiz beschriebenen Körpern noch durch einen besonderen Versuch festzustellen. Zu dem Ende unterwarf der Verf. *Phenylformamid* ***

---

* *Ann. Ch. Phys.* [3] *LIII, 302.*

** *Proceedings of the Royal Society Vol. IX. p. 229.*

*** Der Verf. hat bei dieser Gelegenheit grössere Mengen von Phenylformamid dargestellt, welches sich leichter als auf dem bisher angewendeten Wege (Destillation des oxalsauren Anilins) durch Digestion von Ameisensäure-Aether mit Ammoniak erhalten lässt. Das Phenylformamid hat die merkwürdige, bis jetzt nicht beobachtete Eigenschaft, durch starke Natronlauge aus der wässrigen Lösung als eine feste schwach krystallinische Masse gefällt zu werden. Von der Flüssigkeit getrennt, und durch eiliges Pressen zwischen Fliesspapier möglichst gereinigt, konnte die Verbindung der Analyse unterworfen werden. Ihre Zusammensetzung ist

$$C_7H_6NaO = \left.\begin{matrix}CHO\\C_6H_5\\Na\end{matrix}\right\}N$$

In Berührung mit Wasser regenerirt sie Phenylformamid und Natriumhydrat.

der Einwirkung einer Mischung von Anilin und Phosphortrichlorid. Der Erfolg zeigte, dass sich auf diese Weise die Methenylverbindung noch viel leichter erhalten lässt als mit Hülfe des Chloroforms.

Noch muss hier schliesslich der Beziehung gedacht werden, in welcher die beschriebenen Basen mit dem von STRECKER bei der Behandlung des Acetamids mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure erhaltenen *Acediamin*

$$C_2H_6N_2 = \left.\begin{matrix}(C_2H_2)''' \\ H_3\end{matrix}\right\}N_2$$

stehen, welchem im Sinne der vorgeschlagenen Nomenclatur der Name *Aethenyldiamin* zukommen würde. Merkwürdig ist die geringe Stabilität dieser Verbindung, welche mit der grössten Leichtigkeit in Essigsäure und Ammoniak übergeht, dem Anilin-Derivate gegenüber, welches die analoge Zersetzung nur mit der grössten Schwierigkeit erleidet.

Ein dem Quintenyldiphenyldiamin entsprechendes *Quintenyldiamin* ist bis jetzt nicht dargestellt worden. Dagegen existirt das *Methenyldiamin*, obwohl die Verbindung, welche der Verf. im Auge hat, bis jetzt in diesem Sinne kaum aufgefasst worden sein dürfte. Es ist dieser Körper nichts Anderes, als das *Cyanammonium*

$$\text{Methenyldiamin (Cyanammonium)}\ \left.\begin{matrix}(CH)''' \\ H_2 \\ H\end{matrix}\right\}N_2 \qquad \text{Methenyldiphenyldiamin}\ \left.\begin{matrix}(CH)''' \\ (C_6H_5)_2 \\ H\end{matrix}\right\}N_2$$

Die Zersetzbarkeit dieses Körpers ist allbekannt; unter den Zerlegungsproducten findet sich *Ameisensäure* und *Ammoniak*.

Es ist ferner bekannt, dass die Einwirkung des Ammoniaks auf das Chloroform (Methenyltrichlorid) Cyanammonium liefert, nach einer Reaction derjenigen vollkommen analog, welche die Bildung der analogen Phenylbase in dem entsprechenden Versuche mit Anilin bedingt. (*Monatsber. der Berl. Akad. S. 649. 1865.*)

Ueber die Rolle, welche das Kupfer bei der Bildung des Anilinschwarz spielt,

von ROSENSTIEL.

In der in vor. No. enthaltenen Mittheilung über die Erzeugung des Anilinschwarz macht der Verf. auf die wichtige Rolle des chlorsauren Ammoniaks bei derselben aufmerksam.

Bei den bezüglich dieser Frage angestellten Versuchen hatte man das Anilinschwarz mit einer Walze aus Kupfer oder aus Bronze auf das Baumwollenzeug gedruckt, und es liess sich daher vermuthen, dass die blosse Berührung des Metalles einen günstigen Einfluss auf die Entwickelung des Schwarz hatte. Diese Vermuthung wurde durch neue Versuche bestätigt.

Der Verf. liess sowohl das von PARAF vorgeschlagene, als das

von ihm empfohlene Schwarz mit Handformen aufdrucken, wobei man alle Vorsichtsmaassregeln traf, um die Gegenwart des Kupfers zu vermeiden. Auf dasselbe Baumwollenzeug wurde gleichzeitig ein Normalschwarz mit Schwefelkupfer gedruckt, wornach man die Proben der für Anilinschwarz allgemein üblichen Behandlung unterzog. Die zwei ersteren Gemische gaben nur eine schmutzige blaue Farbe, während das Normalschwarz sich gut entwickelte. Dieser Versuch wurde oft wiederholt und lieferte beständig dieselben Resultate.

Es ist daher gewiss, dass weder das Schwarz mit Chlorsäure, noch dasjenige mit chlorsaurem Ammoniak, sich ohne die Gegenwart von Kupfer entwickelt.

Folgender Versuch zeigt deutlich den günstigen Einfluss des Kupfers. Wenn man mit einer Handform, deren (erhabenes) Muster aus Kupfer oder aus Messing besteht, ein Baumwollenzeug berührt, auf welches man ein Gemisch ohne Kupfer gedruckt hat, so erhält man Schwarz an den Stellen, welche das Kupfer berührte, also ein schwarzes Dessin auf grauem Grunde. Andere Metalle, wie Eisen, Nickel, Kobalt, die leichtflüssige Legirung, welche versucht wurden, gaben nur negative Resultate.

Um das geringste erforderliche Verhältniss von Kupfer zu ermitteln, liess der Verf. mit Handformen Gemische aufdrucken, welche per Liter Farbe 1 Milligramm bis 2 Gramme Kupfer (in Form von Schwefelkupfer) enthielten. Das dunkelste Schwarz lieferte das Gemisch, welches 1 bis $1^1/_2$ Grm. Kupfer per Liter enthielt. Ein grösseres Verhältniss von Kupfer erhöht die Intensität des Schwarz nicht mehr.

Wenn man nur ein kleines Zeugstück mit der Farbe ohne Kupferzusatz mittels der Walze bedruckt, so entwickelt sich das Schwarz gut. Anders sind aber die Resultate, wenn man mit derselben Walze eine grosse Anzahl von Stücken bedruckt, ohne auszusetzen; das Schwarz entwickelt sich dann nur mehr langsam, was daher zu rühren scheint, dass die der Walze entzogene Kupfermenge unzureichend wird, nachdem die Walze durch die Farbe abgebeizt worden ist. Man thut daher gut, dem Gemische eine Quantität Schwefelkupfer zuzusetzen, welche 1 Grm. Kupfer per Liter Farbe entspricht. Alsdann erhält man ein schönes Schwarz, welches selbst die zartesten Gewebe nicht schwächt. (Diese Beobachtung gilt nicht für das Paraf'sche Schwarz, welches sehr sauer ist und daher der Walze genug Kupfer entzieht, um Schwarz zu bilden.) Die in die Farbe hierbei (in Form von Schwefelkupfer) eingeführte Kupfermenge ist so gering, dass dieses Schwarz sich vollkommen für Artikel mit Krappfarben eignet.

Um die Frage zu lösen, welches Agens bei der Druckfarbe die Walze am meisten angreift, das chlorsaure Ammoniak oder das chlorwasserstoffsaure Anilin, druckte der Verf. mittels einer Handform einen Grund (Boden) von chlorsaurem Ammoniak, und einen anderen von chlorwasserstoffsaurem Anilin; alsdann druckte er mittels einer Walze dieselben Farben darüber, aber im umgekehrten Sinne, so dass Streifen von chlorwasserstoffsaurem Anilin über den Grund von chlorsaurem Ammoniak zu liegen kamen, und umgekehrt. Die Streifen des ersten

Systems wurden schwärzer, als diejenigen des zweiten, woraus man schliessen kann, dass das chlorwasserstoffsaure Anilin der Walze mehr Kupfer entzog. Der Kupferverlust, welchen die Walzen bei Anwendung dieses Schwarz erleiden, kann darum nicht in Betracht kommen, weil alle Gemische, welche chlorwasserstoffsaures Anilin enthalten, den Walzen eben so viel Kupfer entziehen werden.

Nachdem nun die Nothwendigkeit der Gegenwart des Kupfers hinreichend erwiesen war, hat der Verf. noch die Wirkungsweise desselben zu bestimmen gesucht.

Hinsichtlich der Wirkung, welche ein Kupferoxydsalz auf ein Anilinsalz ausüben kann, sind nur zwei Fälle möglich: das Kupfer tritt entweder in Verbindung, und bildet einen integrirenden Theil des Schwarz; oder es wirkt oxydirend, indem es sich selbst reducirt. Was den ersteren Fall betrifft, so wurde Anilinschwarz dargestellt, indem man ein Anilinsalz mit einem chlorsauren Salze erhitzte, und zwar mit oder ohne Zusatz von Kupfersalz; das gebildete Schwarz, welches ein dunkelgrünes Pulver ist, enthielt aber niemals Kupfer; übrigens schliesst die geringe Menge Kupfer, welche hinreicht, um Schwarz auf dem Stoffe zu erzeugen, diesen Gedanken schon aus.

Wenn das Kupferoxydsalz als Oxydationsmittel wirkt, so wird es reducirt, es kann dann in Berührung mit einem chlorsauren Salze wieder zu Oxydsalz werden, und so durch seine abwechselnde Reduction und Oxydation als Zwischenmittel zwischen dem chlorsauren Salze und Anilinsalze dienen. Diese Theorie ist so einfach und so wahrscheinlich, dass sie allgemein Eingang fand; leider stimmt sie nicht mit den Thatsachen überein.

Wie erwähnt, nimmt diese Theorie an: 1) die Reduction des Kupferoxydsalzes; 2) die Wiederoxydation des gebildeten Kupferoxydulsalzes, in Berührung mit der Luft oder dem chlorsauren Salze. Die letztere Reaction erfolgt leicht und sicher, wenn dem Kupferoxydulsalz ein Lösungsmittel wie Salmiak oder Salzsäure dargeboten ist, eine Bedingung, welche in dem von uns untersuchten Falle realisirt ist. Aber die erstere Reaction kann unter den in der Praxis stattfindenden Umständen keineswegs erfolgen.

Wenn die Reduction erfolgen würde, so müsste in dem gegebenen Falle Kupferchlorür entstehen, welches bekanntlich die Eigenschaft besitzt, das Kohlenoxyd zu absorbiren. Verf. hat sich versichert, dass diese Absorption auch in Gegenwart des chlorwasserstoffsauren Anilins erfolgt. Wir haben folglich hiermit ein sehr einfaches Mittel, um zu erfahren, ob eine Reduction des Kupfersalzes stattfindet.

Das für diese Versuche erforderliche Kohlenoxydgas kann man nicht über Quecksilber sammeln, welches an und für sich das Kupferchlorid reducirt; man sammelte es daher entweder in chlorwasserstoffsaurem Anilin oder in Kupferchlorid. Die Versuche ergaben:

1) dass ein kaltes Gemisch von Kupferchlorid und chlorwasserstoffsaurem Anilin das Kohlenoxydgas nicht absorbirt, in der Kälte findet daher keine Reduction des Kupfersalzes statt;

2) ein Gemisch derselben Substanzen, mehrere Stunden la

bei abgeschlossener Luft auf 30° C. erhitzt, absorbirt eben so wenig das Gas;

3) dasselbe Gemisch, welches einige Zeit gekocht hat, gibt Anilinschwarz, und absorbirt alsdann das Kohlenoxyd.

Somit findet unter den in der Praxis gegebenen Umständen zwischen dem Anilinsalz und dem Kupfersalz keine Wirkung statt.

Folgender Versuch zeigt, dass das Kupfersalz nicht das Zwischenmittel zwischen dem oxydirenden Medium und der oxydirbaren Substanz ist:

Wenn man Zeugstückchen, welche mit reinem oder ein Kupfersalz enthaltendem chlorwasserstoffsauren Anilin imprägnirt sind, in einer Atmosphäre aufhängt, die ein wenig Chlor, Ozon oder Antozon enthält, so erhält man Schwarz, und in diesem Falle begünstigt die Gegenwart des Kupfersalzes die Oxydation nicht mehr.

Verf. druckte auf Baumwollenzeug Gemische von reinem Kupferchlorid und chlorwasserstoffsaurem Anilin, oder von salpetersaurem Kupferoxyd und salpetersaurem Anilin, und diese Gemische entwickelten kein Schwarz; man erhielt aber ein mehr oder weniger intensives Schwarz, als man ein Gemisch von salpetersaurem Kupferoxyd und chlorwasserstoffsaurem Anilin, oder von Kupferchlorid und salpetersaurem Anilin aufdruckte; im letzteren Falle erklärt sich die Bildung des Schwarz durch die Wirkung des Chlors, welches das Gemisch von salpetersauren und salzsauren Salzen erzeugt hatte.

Endlich war nun noch die Wirkung des Kupfers auf das chlorsaure Ammoniak zu untersuchen.

Um sich den in der Praxis gegebenen Umständen so viel als möglich zu nähern, imprägnirte der Verf. Baumwollzeuge mit Auflösungen von reinem chlorsauren Ammoniak oder solchem, welches ein wenig Kupferchlorid enthielt; nach dem Austrocknen des Gewebes bestimmte er die Quantität des in einem Quadrat-Decimeter enthaltenen chlorsauren Salzes. Diese Zeuge wurden in der Luft bei der mittleren Temperatur von 16° aufgehängt; man wiederholte die erwähnte Bestimmung von Zeit zu Zeit, und es ergab sich keine Zersetzung des chlorsauren Salzes. Sogar nach fünf Tagen hatte sich die Menge des chlorsauren Salzes nicht geändert. Dies scheint zu beweisen, dass unter den erwähnten Umständen das chlorsaure Ammoniak viel beständiger ist, als man gewöhnlich glaubt. Die Resultate ändern sich aber, wenn man bei der Temperatur von 35° operirt. Es ergiebt sich dann eine Zersetzung sowohl des reinen als des kupferhaltigen chlorsauren Ammoniaks, aber letzteres zersetzt sich viel schneller: so hatte nach Verlauf einer Stunde das reine chlorsaure Ammoniak 5,5 Proc. und das kupferhaltige 46 Proc. verloren.

Es ist folglich erwiesen, dass das chlorsaure Ammoniak sich in Gegenwart eines Kupfersalzes schneller zersetzt.

Zur Erklärung der Reaction, welche diese Zersetzung hervorbringt, sind zwei Fälle möglich:

Erster Fall. — Das Kupfer wirkt auf das chlorsaure Ammoniak wie das Kobalthyperoxyd auf eine Chlorkalklösung, wobei nach Fleit-

MANN ein höheres Kobalthyperoxyd entsteht, welches sehr unbeständig ist und sich augenblicklich in Sauerstoff und ein niederes Hyperoxyd zersetzt, daher eine Chlorkalklösung von 50° Temperatur mit einer Spur von Kobaltoxyd eine regelmässige Sauerstoff-Entbindung liefert, indem dieses Oxyd sich fortwährend in das höhere Hyperoxyd verwandelt und wieder auf das niedere Oxyd reducirt. Derselbe Versuch gelingt auch sehr gut mit dem Kupferoxyd. Da das Kobalt- und das Kupferoxyd in gleicher Weise auf den Chlorkalk wirken, so war es interessant, ihre Wirkung auf das chlorsaure Ammoniak zu ermitteln; es ergab sich aber, dass weder das eine noch das andere Oxyd mit letzterem Salze eine Sauerstoff-Entbindung hervorbringt.

Der Verf. wollte jedoch wissen, ob das Kobaltoxyd die Bildung des Schwarz nicht begünstigen könne; eine Portion Druckfarbe für Schwarz mit chlorsaurem Ammoniak wurde daher in drei Theile getheilt: der erste Theil wurde rein aufgedruckt, in den zweiten brachte man eine Quantität Kupfer (in Form von Schwefelkupfer) entsprechend 2 Grm. per Liter, in die dritte ebensoviel Kobaltoxyd. Diese Farben wurden mit Handformen auf dasselbe Gewebe gedruckt und dann der gewöhnlichen Behandlung für Schwarz unterzogen.

Die Druckfarbe mit Kupferzusatz gab ein schönes Schwarz (von derselben Intensität wie dasjenige, welches man mit der freien Chlorsäure erhält), diejenige mit chlorsaurem Ammoniak gab ein schwärzliches Blau, und diejenige mit Kobaltoxyd eine Zwischenfarbe.

Zweiter Fall. — Es kann sich chlorsaures Kupferoxyd bilden, und dieses Salz würde sich leichter zersetzen, als das chlorsaure Ammoniak.

Um hierüber Gewissheit zu erhalten, bereitete der Verf. reines chlorsaures Kupferoxyd, imprägnirte Baumwollenzeuge mit seiner Auflösung, trocknete sie und bestimmte den Gehalt an chlorsaurem Salze per Quadrat-Decimeter Zeug. Aus diesen Bestimmungen ging hervor, dass das chlorsaure Kupferoxyd sich bei der gewöhnlichen Temperatur nicht verändert, hingegen rasch bei 35°.

Das chlorsaure Kupferoxyd wirkt auch rascher als alle anderen chlorsauren Salze auf das Anilinsalz.

Wenn man Gemische von chlorwasserstoffsaurem Anilin und verschiedenen chlorsauren Salzen in dasselbe, auf beiläufig 30° erhitzte Wasserbad stellt, so sieht man, dass sich das Schwarz in dem Gefässe bildet, welches das chlorsaure Kupferoxyd enthält, die anderen schwärzen sich nicht bei dieser Temperatur.

Es ist nun schliesslich nur noch zu untersuchen, wie sich das chlorsaure Kupferoxyd in den für das Anilinschwarz vorgeschlagenen Gemischen bilden kann.

Wenn man annimmt, dass das Kupfer ursprünglich als schwefelsaures Salz oder als Chlorid vorhanden ist, so lässt sich leicht eine doppelte Zersetzung zwischen dem Kupfersalze und dem chlorsauren Ammoniak denken; ist aber das chlorsaure Kupfer einmal zersetzt, hinterbleibt entweder Kupferchlorid oder Kupferoxyd, welches

neuerdings in chlorsaures Salz umwandeln muss, damit die Oxydation fortdauern kann.

Wird das chlorsaure Kupferoxyd durch Reduction zu Chlorid, so haben wir wieder den Ausgangspunkt; bildet sich aber Kupferoxyd, so müsste man eine doppelte Zersetzung zwischen demselben und dem chlorsauren Ammoniak annehmen. Nun hat der Verf. wirklich durch Versuche gefunden, dass diese doppelte Zersetzung im gegebenen Falle stattfindet; das Kupferoxyd verdrängt das Ammoniak sogar bei gewöhnlicher Temperatur. Man kann daher ohne Anstand annehmen, dass in der Druckfarbe für Anilinschwarz chlorsaures Kupferoxyd gebildet und das chlorwasserstoffsaure Anilin durch dieses chlorsaure Salz oxydirt wird.

Die obigen Untersuchungen haben demnach dargethan, dass im Widerspruche mit der gewöhnlichen Annahme das Kupfer nicht als Oxydationsmittel wirkt; dass es keinen constituirenden Bestandtheil der entwickelten Farbe bildet; dass man Anilinschwarz ohne chlorsaures Ammoniak und ohne Kupfer erhalten kann, durch die Wirkung des Ozons, Antozons, Wasserstoffsuperoxyds oder Chlors auf das chlorwasserstoffsaure Anilin; dass in einem Gemische von chlorsaurem Ammoniak und einem Kupfersalze sich chlorsaures Kupferoxyd bildet; und dass das chlorsaure Kupferoxyd von allen chlorsauren Salzen dasjenige ist, welches am schnellsten und bei der niedrigsten Temperatur auf das chlorwasserstoffsaure Anilin wirkt, sogar kräftiger, als die Chlorsäure selbst. (Aus *Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse* durch *Polyt. Journ. Bd. 180. S. 65.*)

Kleine Mittheilungen.

Ueber Bromnitrobenzoësäuren, von H. Hübner und Ohly. Nach dem Verfahren von Reinecke wurde zunächst Brombenzoësäure dargestellt, indem die Verfasser Brom und Benzoësäure mit viel Wasser im gehörigen Verhältniss längere Zeit auf 120° erhitzten. Die erhaltene Brombenzoësäure ist schon nach der zweiten Umkrystallisation rein und schmilzt dann zwischen 152—153°, also ziemlich bei derselben Temperatur, wie Chlorbenzoësäure. Neben der Brombenzoësäure hatte sich aus der käuflichen Harn-Benzoësäure in sehr geringer Menge noch gelbliches Bromanil gebildet.

Die gereinigte Benzoësäure unter starkem Erwärmen in starker Salpetersäure gelöst, setzt beim Verdünnen mit Wasser ein schwer lösliches Pulver in geringer Menge ab, während der grösste Theil der entstandenen Nitrosäure gelöst bleibt.

Diese in Lösung gebliebene Säure schmilzt bei 140° und krystallisirt aus Aether in schönen grossen, sehr schwach gelblichen Platten, aus Wasser in kleinen weissen Tafeln und aus Salpetersäure in langen Nadeln. Sie bildet einen schon krystallisirten Aether und eine Reihe gut krystallisirter Salze besonders schön ist das Natronsalz.

Das erwähnte in Wasser schwer lösliche Pulver ist eine zweite α Bromnitrobenzoësäure von derselben Zusammensetzung, wie die erste. Aus Aether krystallisirt bildet sie grosse, farblose, dicke Tafeln und schmilzt erst bei 248°. Sie ist in Wasser viel schwerer löslich und bildet ein in den Naphtalin ähnlichen Schuppen krystallisirendes Barytsalz mit 2 At. Krystallwasser, während das Barytsalz der bei 140° schmelzenden Säure in langen farblosen Nadeln anschiesst, die kein Wasser enthalten. Durch mehrwöchentliches Erhitzen von Nitrobenzoësäure mit Brom oder Bromwasser auf 230° konnte der Verfasser keine Nitrobrombenzoësäure erhalten. (*Zeitschrift f. Chemie. Neue Folge. Bd. 1. Hft. 18. S. 547.*)

Ueber den Allyl-Aethyläther, von MORKOWNIKOFF. Ebenso wie sich der Allylalkohol direct mit Br_2 verbindet, nimmt auch der Allyl-Aethyläther 2 Atome Brom auf. Die Reaction ist sehr heftig, man thut daher wohl, den zwischen 60 und 70° siedenden Aether mit Alkohol zu mischen und das Brom tropfenweise so lange zuzusetzen, als noch Entfärbung eintritt. Das gewaschene und getrocknete Product fängt schon bei 80° an zu sieden, die Hauptmenge geht indess zwischen 190 und 200° über. Der zwischen 193—195° siedende Antheil zeigte einen der Formel $C_5H_{10}Br_2O$ entsprechenden Bromgehalt, und bildete eine farblose Flüssigkeit, die sich beim Stehen etwas färbte und bei der Destillation etwas zersetzte. Ihr Geruch erinnerte an den des Dibromhydrins. — Die analoge Chlorverbindung des Allyläthyläthers ähnelt ganz der Bromverbindung. Ihr Siedepunkt liegt bei 165°.

Gelänge es, die beiden Atome Brom gegen Methyl auszutauschen, so müsste $C_7H_{16}O$ Heptylalkohol, oder eine isomere Substanz entstehen.

Versuche, die der Verfasser mit Zinkmethyl in dieser Richtung anstellte, führten indess zu keinem Resultate. Natriumamalgam entzieht der Bromverbindung 2 Br und regenerirt den Allyläthyläther. *(Zeitschtift f. Chemie. Neue Folge. Bd. 1. Hft. 18. S. 554).*

Ueber Di- und Trichlor-Xylol, von W. HOLLEMANN. Leitet man in mit etwas Iod versetztes Xylol die berechnete Menge (4 At.) Chlor ein und reinigt das Product durch fractionirte Destillation, so gelingt es leicht, reines und constant siedendes *Dichlor-Xylol* $C_8H_8Cl_2$ zu gewinnen. Dasselbe krystallisirt in schönen, glänzenden, weissen Blättchen, die schon in der Wärme der Hand schmelzen, und bei 222° unzersetzt sieden. Essigsaures Silber oder eine alkoholische Lösung von essigsaurem Kali oder Cyankalium wirken selbst beim Erhitzen nicht auf das Dichlor-Xylol, durch Natrium erhält man aus demselben einen festen nicht flüchtigen Kohlenwasserstoff, über den der Verfasser später ausführlich berichten will.

Das Trichlor-Xylol entsteht, wenn man in mit Iod versetztes Xylol so lange Chlor einleitet, bis die Masse fest wird. Durch fractionirte Destillation erhält man daraus reines, bei 254—250° siedendes Trichlor-Xylol $C_8H_7Cl_3$, welches in schönen weissen Nadeln krystallisirt und auf Natrium beim Erwärmen unter Feuererscheinung reagirt. In Alkohol und Benzol ist es in der Wärme leicht, in der Kälte nur wenig löslich. *(Zeitschrift f. Chemie. Neue Folge. Bd. 1. Hft. 18. S. 554).*

Ueber einige Eigenthümlichkeiten im Verhalten des Amylens, von E. ERLENMEYER. Der Verf. hat gefunden, dass beim Schütteln von Amylen mit Schwefelsäure, auch wenn dieselbe ziemlich verdünnt ist, ersteres schon bei 0° in Diamylen und andere verdichtete Amylene umgewandelt wird. Eine grössere, besonders unter Anwendung von 2 Vol. SO_4H_2 zu 1 Vol. H_2O erhaltene, bei 155° siedende Masse von kampherähnlichem Geruche hielt der Verf. für den von BAUER Diamylen genannten Kohlenwasserstoff. In allen Fällen konnte aber weder die Bildung einer der Isäthionsäure ähnlichen Säure noch die von Amylenhydrat beobachtet werden, entgegen der Beobachtung von BERTHELOT. Dieses abweichende Verhalten von Propylen und Hexylen, aus welchen durch Schwefelsäure Propylen- und Hexylenhydrat erhalten werden, hält der Verf. für einen Beweis, dass das Amylen mit diesen beiden Verbindungen nicht in eine homologe Reihe gehöre.

Der Verf. hat ferner die Angabe von WURTZ, dass sich bei der Oxydation des Amylens mit saurem chromsauren Kali und verdünnter Schwefelsäure hauptsächlich Aceton und Essigsäure bilde, bestätigt gefunden. Die daneben auftretende Kohlensäure entsteht nach des Verf.'s Ansicht durch Oxydation des Acetons.

Seine Ansicht über die Constitution des Amylens drückt der Verf. durch die Formel $\begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix}\}C$ aus. *(Zeitschr. f. Chemie. Neue Folge. Bd. 1. Heft 12. S. 362.)*

Ueber eine neue Bildungsweise der Salicylsäure, von E. DRECHSEL. Durch eine analoge Reaction, wie KOLBE und LAUTEMANN durch Einwirkung von Kohlensäure auf Phenylsäure bei Gegenwart von Natrium Salicylsäure erhielten *(Centralbl. 1860. S. 80)* hat der Verf. diese Säure dargestellt, indem er Phenylsäure mit doppeltkohlensaurem Kali und wenig Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 1[illegible]

erhitzte. Indess bildet sich die Salicylsäure hierbei nur langsam und in geringer Menge nach folgender Gleichung:

$$KaH\Theta\Theta_3 + \Theta_6H_6\Theta = Ka\Theta_7H_5\Theta_3 + H_2\Theta$$

Doppelt kohlensaures Kali — Phenylsäure — Salicylsaures Kali.

(Zeitschrift für Chemie. Neue Folge. Bd. 1. Heft 19 u. 20. S. 580.)

Litterarische Neuigkeiten.

Bowman, John E., An introduction to practical chemistry, including analyses. Edited by Charles L. Bloxham. London: Churchill. 1866. 12. (310 S.) 6 sh. 6 d.

Brewer, E. C., My first book of chemistry. London: Cassell, Petter & Galpin. 1866. 18. 9 d.

Cassaignes, Victor, Les eaux de Marseille. Résumé général. Marseille, E. Camoin. 1865. 8. (36 S.) 1 fr.

Griffin, John Joseph, The chemical testing of wines and spirits. London: J. J. Griffin. 1866. 12. (150 S.) 5 sh.

Guettier, A., Guide pratique des alliages métalliques. Paris, E. Lacroix. gr. 18. (347 S.) 3 fr.

Holtzapfel, S. E. G., Populaire voorlezingen over scheikunde. 2. goedkoope uitgave. Amsterdam, Wed. J. C. van Kesteren en Zoon. 1866. 8. (VIII, 244 S. mit 2 lith. Taf.) 1 fl. 25 ct.

Horsley, John, The toxicologist's guide: a new manual of poisons, giving the best methods of manipulation to be pursued for their detection, post mortem or otherwise. Illustrated by coloured and other diagrams. London: Longmans, Green & Co. 1866. 12. (78 S.) 3 sh. 6 d.

Lemoine, E., Essai sur les médicaments incompatibles. Paris, impr. Moquet. gr. 8. (60 S.)

v. Liebig, Justus, De scheikunde in hare toepassing op landbouw en physiologie. Naar den zevenden druk uit het Hoogduitsch bewerkt door E. C. Enklaar. 14. en 15. aflevering. Zwolle, W. E. J. Tjeenk Willink. 1866. gr. 8. (S. 145—240.) 90 ct.

Odling, William, Lectures on animal chemistry, delivered at the Royale College of physicans. London: Longmans, Green & Co. 1866. 8. (150 S.) 4 sh. 6 d.

Paton, C., La pharmacie et ses sauveurs, étude précédée d'une notice sur la pharmacie, ce quelle a été, suivi d'appréciations sur les causes qui nuisent à la pharmacie, et d'un exposé de moyens d'y remédier. Caen, Alliot. Paris, l'auteur. gr. 8. (208 S.)

Spencer, W. H., Elements of qualitative chemical analysis. London: Macmillan & Co. 1866. 4. 10 sh. 6 d.

Troost, L. Leerboek der scheikunde, bevattende de toepassingen op het gebied van nijverheid en gezondheidsleer. Vrij bewerkt naar het Fransch; gewijzigd en op vele plaatsen uitgebreid door D. de Loos. Ten gebruike aan inrichtingen van middelbaar onderwijs. 1. deel. Niet-metalen. Rotterdam, Altmann & Roosenburg. 1866. gr. 8. (VIII, 267 S. mit eingedr. Holzschn.) 2 fl. 20 ct.

Ward, T., Outline facts of chemistry, with exercices, intended chiefly for pupils in government science classes. Part 1. Metalloids. Manchester: Heywood. 1866. 12. (64 S.) (London: Simpkin, Marshall & Co.) 1 sh.

Williamson, Alexander W., Chemistry for students. London: Macmillan. 1865. 12. (404 S.) 7 sh. 6 d.

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 21. Neue Folge. 11. Jahrg. 23. Mai 1866.

Inhalt. Ueber das Amidodiphenylimid, eine neue organische Base, von C. A. Martius und P. Griess. — Beiträge zur Technologie des Anilins, von M. Reimann. — Ueber ein neues Verfahren zur Aufschliessung der Knochen für landwirthschaftliche Zwecke, von Prof. Henkoff. — Coniferin, ein Glykosid aus dem Cambialsafte der Nadelhölzer, von Dr. W. Kubel. — Ueber flüchtige Kohlenwasserstoffe, von C. M. Warren. — Ueber die Amidovaleriansäure, von R. Fittig. — Einwirkung von Natrium auf Nitroprussidnatrium, von Dr. W. Weith. — Die Felsenquelle No. 2 in Bad Ems, nach Fresenius. — Einwirkung der atmosphärischen Luft auf ein Gemenge von Phenyloxydhydrat und Ammoniak, von E. Schmidt.

Ueber das Amidodiphenylimid, eine neue organische Base,

von C. A. Martius und P. Griess.

Unter der grossen Anzahl von Farbstoffen, welche wir der wunderbaren Entwickelung der Anilinfarbenindustrie verdanken, befindet sich auch eine, die unter dem Namen „Anilingelb" vor ungefähr zwei Jahren durch die bekannte Firma „Simpson, Maule und Nicholson" in London in den Handel gebracht wurde. Die Verff. hatten erfahren, dass die Herren Simpson, Maule und Nicholson das Anilingelb durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin darstellten und dass sie dasselbe für identisch hielten mit dem Diazoamidobenzol $C_{12}H_{11}N_3$.

Da sich die Verf. zur gemeinschaftlichen Ausführung einer gewissen Versuchsreihe vereinigt hatten, zu der eine grössere Menge Diazoamidobenzol erforderlich schien, so beschlossen sie, um der gerade nicht sehr angenehmen Darstellung desselben zu entgehen, sich des käuflichen Materials zu bedienen. Sie erhielten dieses als ein braungelbes, lockeres, krystallinisches Pulver. Um sich zu überzeugen, ob dasselbe in der That mit dem Diazoamidobenzol identisch sei, untersuchten sie sein Verhalten gegen kochende Chlorwasserstoffsäure, durch welche das Diazoamidobenzol bekanntlich eine sehr charakteristische Zersetzung im Sinne nachstehender Gleichung erleidet:

$$\underset{\text{Diazoamidobenzol}}{C_{12}H_{11}N_3} + H_2O = \underset{\text{Phenol}}{C_6H_6O} + \underset{\text{Anilin.}}{C_6H_7N} + 2N$$

Dabei war indess auch nicht die allergeringste Gasentwickelung zu beobachten und ebenso wenig konnten in der tiefrothgefärbten, chlorwasserstoffsauren Auflösung Phenol oder Anilin aufgefunden werden. Als die salzsaure Lösung dagegen mit Ammoniak übersättigt wurde, nachdem sie durch Filtration von einer Spur eines unlöslichen Harzes befreit worden war, entstand eine reichliche Menge eines gelben krystallinischen Niederschlages, während sich in der Mutterlauge beträchtliche Mengen Oxalsäure nachweisen liessen.

Durch diesen Versuch wurde nicht allein die vollständige Abwesenheit von Diazoamidobenzol im Anilingelb dargethan, sondern auch der Beweis geliefert, dass dasselbe, abgesehen von der Spur harziger Substanz, nur aus dem Oxalat einer organischen Base bestand. Ueber die Natur dieser Base musste man vorläufig im Unklaren bleiben, da es nicht gelang, sie durch qualitative Reactionen mit irgend einem bekannten Körper zu identificiren. Da dieselbe mehrere bemerkenswerthe Eigenschaften erkennen liess, so wurde sie einer eingehenden Untersuchung unterworfen.

Was zunächst die Reindarstellung der neuen Verbindung anlangt, so gelingt diese schon, wenn man die auf vorhererwähnte Weise aus dem käuflichen Materiale abgeschiedene Verbindung öfters aus warmem Alkohol umkrystallisirt. Zweckmässiger ist es jedoch, sie vorher der Destillation zu unterwerfen, wobei sie unzersetzt als gelbrothes Oel übergeht, das schon im Retortenhalse zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt. Ein einmaliges Umkrystallisiren des Destillationsproductes aus Alkohol liefert sie dann in der Regel von einer zur Analyse hinreichenden Reinheit.

Nach der Analyse kommt der neuen Base, welche die Verff. aus später zu erörternden Gründen *Amidodiphenylimid* nennen, die Formel

$$C_{12}H_{11}N_3$$

zu; sie ist also merkwürdiger Weise isomer mit dem Diazoamidobenzol.

Dass sie mit dem letzteren aber ausserdem nichts gemein hat, erhellt schon aus der Art ihrer Reindarstellung, und ergiebt sich vollends aus den nachstehenden Eigenschaften.

In Wasser ist das Amidodiphenylimid selbst in der Siedehitze nur sehr wenig auflöslich, reichlicher dagegen in Aether und heissem Alkohol. Aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung krystallisirt beim Erkalten der grösste Theil wieder aus, in gelben rhombischen Nadeln oder Prismen von beiläufig 49° 20′, deren scharfe Seitenkanten durch breitere Flächen gerade abgestumpft werden. Da die Enden der sonst ziemlich grossen Krystalle alle abgerundet waren, konnte V. von Lang, dem die Verf. dieselben zur Messung übergeben hatten, nichts weiter über die krystallographischen Constanten mittheilen.

Das Amidodiphenylimid schmilzt bei 130°, erstarrt wieder bei 120° und siedet ohne Zersetzung zu erleiden bei einer Temperatur, die höher ist als der Siedepunkt des Quecksilbers. Mit Säuren verbindet es sich zu wohl charakterisirten Salzen, die zum grössten Theile gut krystallisiren. Das Diazoamidobenzol dagegen wird fast immer in messinggelben Blättchen erhalten, die bei 91° schmelzen und in höhe-

rer Temperatur explodiren. Erwärmt man dasselbe mit Säuren, so zersetzt es sich unter Entwickelung von Stickstoff.

Dass das Amidodiphenylimid in ähnlicher Weise wie das Diazoamidobenzol durch Einwirkung von salpetriger Säure auf alkoholische Lösungen von Anilin entsteht, hat sich im Laufe der Untersuchungen bestätigt.* Die Verff. haben sich ferner überzeugt, dass es in der That nur von der Temperatur abhängt, ob der eine oder der andere von diesen beiden Körpern bei dieser Reaction zu erwarten steht. Lässt man die salpetrige Säure in der Kälte auf die Anilinlösung einwirken, so wird nur Diazoamidobenzol erhalten; zur Bildung des Amidodiphenylimids dagegen ist eine höhere Temperatur erforderlich. Man verfährt zur Darstellung des Amidodiphenylimids am zweckmässigsten in folgender Weise. Anilin wird in der dreifachen Menge Alkohol gelöst und in die etwas erwärmte Lösung, ohne dabei abzukühlen, ein starker Strom salpetriger Säure geleitet, so lange, bis die Flüssigkeit eine tief rothe Farbe angenommen hat. Man versetzt dieselbe darauf mit einem grossen Ueberschusse mässig concentrirter Salzsäure, wobei die Mischung sofort zu einem braunrothen dicken Brei erstarrt. Dieser wird auf ein Filter geworfen und zur Entfernung der Mutterlauge, welche stets eine beträchtliche Menge Phenylsäure enthält, nochmals mit sehr verdünntem Alkohol gewaschen. Der Filterrückstand wird dann wiederholt mit kochendem Wasser ausgezogen, aus den vereinigten Lösungen die Basen mit Ammoniak abgeschieden und in oben angegebener Weise gereinigt.

Während die Verff. mit den eben beschriebenen Versuchen beschäftigt waren, wurde ihre Aufmerksamkeit noch auf einen anderen gelben Farbstoff gelenkt, der durch Einwirkung von zinnsaurem Natrium auf salzsaures Anilin entsteht, und dessen Bildung zuerst in der Fabrik von J. J. Müller & Co. in Basel, später auch von H. Schiff** beobachtet wurde. Die Vermuthung, dass derselbe mit dem Amidodiphenylimid identisch sei, haben die Verff. bestätigt gefunden.

Will man sich dieser letzteren Darstellungsweise bedienen, so kann man auf folgende Weise verfahren. Eine Mischung von 3 Th. zinnsaurem Natrium und 1 Th. Anilinnitrat wird mit 10 Th. Wasser versetzt und auf 100° erwärmt. Wird nun Natronlauge nach und nach in kleinen Portionen zugefügt, so tritt eine heftige Reaction ein. Sobald Säuren einer Probe eine tiefrothe Färbung ertheilen, unterbricht man die Operation und lässt erkalten. Versetzt man darauf mit Salzsäure bis zur Lösung des ausgeschiedenen Zinnoxyds, wobei ein starker Geruch nach Phenol zu beobachten ist, so wird eine beträchtliche Menge eines rothbraunen Harzes abgeschieden. Dieses wird zur Entfernung beigemengten Phenols mit verdünnter Natronlauge digerirt, und dann mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht. Die wässrigen

---

* Méne scheint der Erste gewesen zu sein, welcher diese Bildung des Amidodiphenylimids beobachtet hat. *Compt. rend. CII, 311*; auch *Jahresbericht von Liebig u. Kopp 1861, 496.*

** *Journ. d. Chem. u. Phys. XIV, 110. 1864.*

Auszüge, mit Ammoniak versetzt, liefern Amidodiphenylimid mit allen seinen vorhererwähnten Eigenschaften.

Zieht man nur die Darstellungsweise des Amidodiphenylimids mittels salpetriger Säure in Betracht, so wäre es am einfachsten, wenn man annähme, dass es nach derselben Gleichung entstände, wie das ihm isomere Diazoamidobenzol:

$$2C_6H_7N + HNO_2 = C_{12}H_{11}N_3 + 2H_2O.$$

Aber hiermit steht die letzterwähnte Bildungsweise desselben mittels zinnsauren Natriums und salpetersauren Anilins nicht in Einklang, da hierbei keine so einfache Stickstoff-Substitution möglich erscheint. Erinnert man sich übrigens, dass bei beiden Darstellungsweisen das Auftreten von Phenol beobachtet wurde, so kommt man jedenfalls der Wahrheit näher, wenn man die in beiden Fällen stattfindenden Reactionen in gleicher Weise als einen Oxydationsprocess auffasst, nachstehender Gleichung entsprechend:

$$\underset{\text{Anilin}}{3C_6H_7N} + 3O = \underset{\text{Amidodiphenylimid}}{C_{12}H_{11}N_3} + \underset{\text{Phenol.}}{C_6H_6O} + H_2O$$

Das Amidodiphenylimid ist eine einsäurige Base, und zwar sind seine basischen Eigenschaften nur schwach ausgeprägt, da alle seine Salze schon in Berührung mit viel Wasser in ihre Bestandtheile zerfallen. Die schwach sauren Auflösungen dieser Salze besitzen eine schön cochenillerothe Farbe.

Von den Salzen sind hauptsächlich das

Chlorid	$C_{12}H_{11}N_3, HCl$
Nitrat	$C_{12}H_{11}N_3, HNO_3$
Sulphat	$2(C_{12}H_{11}N_3)H_2SO_4$ und
Oxalat	$2(C_{12}H_{11}N_3)H_2C_2O_4$

bemerkenswerth.

In Wasser lösen sich die Salze mit Ausnahme des Nitrats schwer, Sulphat und Oxalat sind selbst in kochendem Alkohol schwierig löslich.

Auf Zusatz von Platinchlorid zu einer alkoholischen Lösung des Chlorids scheidet sich das Platindoppelsalz:

$$2[C_{12}H_{11}N_3, HCl], PtCl_4$$

in feinen braunrothen Nadeln ab.

Setzt man zur alkoholischen Lösung des Amidodiphenylimids eine Lösung von Silbernitrat, so fallen goldgelbe starkglänzende Blättchen, denen die Formel $2(C_{12}H_{11}N_3), AgHO$ zukommt, und die in kochendem Alkohol schwer, in Wasser oder Aether fast gar nicht löslich sind.

Bleibt die alkoholische Lösung der Base längere Zeit in der Kälte mit Iodäthyl in Berührung, so entsteht eine schön krystallisirende iodwasserstoffsaure Verbindung der einfach äthylirten Base $C_{12}H_{10}(C_2H_5)N_3$, HI. Wirken dagegen diese Körper bei 100° auf einander ein, so wird Aethyl-Anilin und ein harziges Product gebildet.

Ueber die Anwendbarkeit des Amidodiphenylimids als Farbstoff lässt sich nicht viel Günstiges mittheilen. Fast alle schwachsauren Auflösungen desselben färben Wolle und Seide intensiv citronengelb. Aus einer Lösung der Pikrinsäureverbindung kann Wolle in einer Farbe gefärbt werden, die dem Cochenilleroth, was Schönheit und Tiefe des Tons anlangt, wenig nachsteht. Dessenungeachtet haben diese Farben eine sehr untergeordnete praktische Bedeutung, weil sie flüchtig sind und in Folge dessen von den damit gefärbten Stoffen, namentlich in höherer Temperatur, nach und nach wegsublimiren.

Was die Stellung anlangt, welche das Amidodiphenylimid im chemischen Systeme einnimmt, so ist es nach Berücksichtigung seiner im Vorhergehenden erwähnten Eigenschaften von selbst verständlich, dass es nicht mit dem ihm isomeren Diazoamidobenzol in ein und dieselbe Gruppe gehört. Es zeigt dagegen in mannigfacher Beziehung grosse Uebereinstimmung mit jener Klasse von Verbindungen, deren erstbekanntes Glied das von MITSCHERLICH entdeckte Azobenzol ist. In der That sind die Verff. sogar geneigt, ihre Base geradezu als Amidoazobenzol $C_{12}H_{11}N_3 = C_{12}H_8(NH_2)N_2$ anzusprechen. Im Falle sich diese Ansicht richtig erweist, so müsste ihre Darstellung auch aus dem Nitrazobenzol, dessen Existenz von LAURENT und GERHARDT * wahrscheinlich gemacht wurde, nach folgender Gleichung gelingen:

$$\underset{\text{Nitrazobenzol}}{C_{12}H_9(NO_2)N_2} + 3\,H_2S = \underset{\text{Neue Base}}{C_{12}H_9(NH_2)N_2} + 3S + 2\,H_2O$$

Diese Bildungsweise wäre dann ganz in Uebereinstimmung mit der des Diamidoazobenzols (Diphenins) aus Dinitrazobenzol:

$$\underset{\text{Dinitrazobenzol}}{C_{12}H_8(NO_2)_2N_2} + 6\,H_2S = \underset{\text{Diphenin}}{C_{12}H_8(NH_2)_2N_2} + 6S + 4\,H_2O$$

Die Verff. hoffen, dass sie später in der Lage sein werden, diese Vermuthungen durch das Experiment bestätigen zu können. Dass übrigens die angedeutete Beziehung des Amidodiphenylimids zum Diphenin nicht nur eine rein zufällige ist, möchte schon durch die grosse Aehnlichkeit der beiden Verbindungen, sowie namentlich auch durch die im Nachstehenden erwähnten Zersetzungserscheinungen genügend dargethan werden.

Wird Amidodiphenylimid mit Zinn und Salzsäure erwärmt, so wird es rasch unter Entfärbung gelöst und in der Auflösung finden sich neben Chlorzinn zwei organische Basen, Anilin und das kürzlich von A. W. HOFMANN ** beschriebene Paraphenylendiamin. Um diese von einander zu trennen, wird das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt, die filtrirte Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und durch Zusatz von concentrirter Salzsäure das chlorwasserstoffsaure Paraphenylendiamin ausgefällt, welches bekanntlich in concentrirter Salzsäure schwer löslich ist. Durch Wiederholung dieser Operation wurde das Paraphenylendiamin von jeder Spur

* *Ann. d. Ch. et Ph. 75. 73.*
** *Centralbl. 1863. S. 901.*

Anilin befreit. Es wurde sowohl durch eine gut stimmende Analyse, als durch die Vergleichung seiner Eigenschaften mit der Hofmann'schen Verbindung identificirt.

Man kann diese Umsetzung durch nachstehende Gleichung versinnlichen:

$$\underset{\text{Amidodiphenyl-imid}}{C_{12}H_{11}N_3} + 4H = \underset{\text{Anilin}}{C_6H_7N} + \underset{\text{Paraphenylen-diamin.}}{C_6H_8N_2}$$

Eine weitere Analogie beider Basen ergiebt sich aus dem gleichen Verhalten derselben beim Erhitzen mit einer Oxydationsmischung aus Braunstein und Schwefelsäure; beide liefern dabei reichliche Mengen von Chinon.

Ueber einige weitere Zersetzungsproducte des Amidodiphenylimids soll bei einer anderen Gelegenheit berichtet werden. Besonders wird eines blauen Farbstoffs zu gedenken sein, der sich beim Erhitzen des Amidodiphenylimids mit chlorwasserstoffsaurem oder salpetersaurem Anilin bildet. Auch das Diazoamidobenzol und Diphenin liefern unter diesen Bedingungen einen blauen Farbstoff; es bleibt jedoch zu beweisen, ob diese identisch sind.

Schliesslich erwähnen die Verff. noch, dass sich aus dem Toluidin, sowohl durch Einwirkung der salpetrigen Säure, wie des zinnsauren Natriums, eine dem Amidodiphenylimid homologe Verbindung darstellen lässt, welche ebenfalls in gelben Nadeln krystallisirt und mit letzterem auch in allen anderen Eigenschaften die grösste Uebereinstimmung zeigt. (*Monatsber. der Berl. Akad. S. 633. Decbr. 1865.*)

Beiträge zur Technologie des Anilins,

von M. Reimann.

Der Verf. führt zunächst, nach einem kurzen Einblicke in die Gewinnung der eigentlichen Basis der Anilinindustrie, des Benzols und Benzins, die Darstellung des Nitrobenzols dem Leser vor.

Das Nitrobenzol, schon vor seiner Verwendung zur Anilindarstellung unter dem Namen Mirbanöl als Surrogat für Bittermandelöl vielfältig fabricirt, wird behufs Anilingewinnung stets in einer Mischung mit Nitrotoluol und dessen Homologen verwandt. Während daher das reine Nitrobenzol bei 213° siedet, steigt der Siedepunkt des technischen Nitrobenzols bis zu 235°. Der Fabrikant hat es nun in seiner Gewalt, je nachdem er höher oder niedriger siedende Theeröle zur Nitrirung bringt, Nitroverbindungen von beliebiger Mischung zu erlangen.

Die Fabrication des Nitrobenzols wurde früher dadurch bewerkstelligt, dass man durch ein gläsernes, schlangenförmig gewundenes und in einem Kühlbottiche liegendes Rohr einerseits einen dünnen Strahl rauchender Salpetersäure oder ein Gemisch von Schwefelsalpetersäure, andererseits einen ebensolchen Strahl von Benzol einfliessen liess. Am Ende des Glasrohres wurde das Reactionsproduct in passenden Vor-

lagen aufgefangen. Später ersetzte man das gläserne Rohr durch eine thönerne Wolf'sche Flasche, brachte in dieser eine Rührvorrichtung an, condensirte die gebildeten salpetrigsauren Dämpfe in einem Systeme Wolf'scher Flaschen und verfuhr in Handhabung des Apparates wie oben. Diese beiden hier vorgeführten Systeme haben einerseits den Nachtheil, dass nur kleine Massen Benzol auf diese Weise zersetzt werden können, andererseits können bei mangelhafter und unkundiger Bedienung derselben unangenehme Explosionen, auch zu beschleunigte Reaction hervorgerufen werden. Die Praxis hat mehrere dergleichen Unglücksfälle zu verzeichnen gehabt. — Die neueste Zeit hat sich daher der erwähnten Vorrichtungen entledigt und hat die zerbrechlichen Glasröhren und Thongefässe durch gusseiserne Mischgefässe ersetzt. Nach dem Verf. wendet man auf 12 Th. Benzol 13 Th. rauchende Salpetersäure und 8 Th. Schwefelsäure an. Man erhält aus 100 Th. Benzol circa 130 Th. Nitrobenzol, während die Theorie 175 verlangt.

Das erhaltene Nitrobenzol stellt je nach Leitung des Processes eine gelbe oder rothe Flüssigkeit dar, zuweilen enthält es, wenn naphtalinhaltiges Benzol verwendet worden, Nitronaphtalin, bei unrichtiger Leitung der Reaction (zu starkem Erhitzen) Dinitrobenzol. Dinitrobenzolhaltiges Nitrobenzol liefert natürlich ein Nitranilin haltendes Anilin, und ist es bis jetzt noch nicht festgestellt, inwieweit dieses zur Farbenfabrication brauchbar ist.

Zur Darstellung des Anilins wird nach dem Verf. zur Zeit nur noch die Bechamp'sche Methode angewandt. Es wird dieser Process in einem eisernen, mit einer Rührvorrichtung versehenen Cylinder ausgeführt, in den ein Dampfrohr einmündet. Auch ist dieses Gefäss mit einem Destillationshelme versehen, der mit einer Kühlvorrichtung in Verbindung steht. Der Apparat wird nun mit 150 Th. möglichst schmiedeeiserner Feilspähne gefüllt, alsdann mit 100 Th. Wasser, 100 Th. Nitrobenzol und endlich mit 50 Th. Essigsäure beschickt. Ist Alles im Apparate, so beginnt die Mischung sich zu erwärmen und unter Entwickelung von Wasserstoff destillirt eine Flüssigkeit über, welche im Anfange aus wenig Anilin, viel Wasser, Essigsäure und Nitrobenzol besteht und zurückgegossen werden muss. Man unterstützt die Einwirkung der Substanzen durch beständiges Rühren. Die hierbei auftretende chemisch erzeugte Wärme ist nicht ausreichend, alles Nitrobenzol in Anilin umzuwandeln, und man leitet daher gegen Ende der Operation Wasserdampf in den Apparat. Man giesst das Destillat so lange wieder zurück, bis kein Nitrobenzol mehr in demselben vorhanden ist, worauf man mit Dampf abdestillirt.

Als Product der Destillation, die man zweckmässig durch freies Feuer unterstützt, erhält man Anilinöl und Wasser. Durch Stehenlassen setzt sich das Anilin klar unter der wässrigen Schicht ab. Man erhält auf diese Weise nach dem Verf. eine Ausbeute von 66 Th. Anilin aus 100 Th. Nitrobenzol; die Theorie verlangt 75 Th.

Der Verf. bespricht nun die verschiedenen anderen Methoden der Anilinbereitung, so die Hoffmann'sche mittels Salzsäure und Eisen, die

befr
ch
Verb
an
hen

Ein
lte
ast
chi

am Amerikanischsten
zu machen. Bis 1900
kt man dann fast Grad
müssen 80 p. c. überge
Fabrikation wendet man zweck
solchen, das erst nahe
bis 200° höchstens 60 p. c. über
bedeutend weniger Anilin

die Untersuchungen Laurent
Anilins, über welche

Anilinfarbenfabrication
die aus Anilin Anilinroth
also
worden
Verf.

* Diese

Ein gusseiserner Destillationsapparat, bestehend aus Kessel und abnehmbarem Helme, der wieder seinerseits mit einem Kühlapparate in Verbindung steht, dient für die Fabrication. Im Helme befinden sich zwei Oeffnungen, die eine am Scheitel dient dazu, eine Röhre zur geeigneten Zeit einzuführen, während durch die zweite ein Thermometer in die Masse eingelassen wird. Der ganze Apparat befindet sich in einem zweiten Kessel, der als Oelbad dient und mit Palmöl gefüllt ist. Der Destillationsapparat wird für die Operation mit 100 Th. Anilin und 200 Th. Arsensäure beschickt. Man erhitzt hierauf gelinde, dann stärker und erhält zuletzt die Temperatur auf 160—180°.

Es destillirt fortwährend Wasser und Anilinöl über, dessen Menge sich lediglich nach der grösseren oder geringeren Leichtigkeit richtet, mit der das verwandte Anilinöl siedet. Bei leichter siedendem Anilin braucht man eine Zeitdauer von sechs, ja oft nur fünf Stunden, bei schwererem dagegen oft zwölf Stunden, bis die Operation beendet ist. Während der Reactionsdauer ist die Temperatur genau zu reguliren. Die Beendigung des Vorganges erkennt man daran, dass eine herausgenommene Probe der Schmelze nach dem Erkalten eine reine Bronzefarbe zeigt. Man bringt hierauf die Masse in einen Kasten, zerkleinert sie nach dem Erkalten und behandelt sie ohne Weiteres mit Wasser und Dampf. Dabei löst sich das Fuchsin, während die harzigen Reactionsproducte zum grössten Theile ungelöst zurückbleiben. Gleichzeitig setzt man dem Wasser eine gewisse Menge Kalk zu, wodurch die Arsensäure abgeschieden wird. Ist die Lösung auf diese Weise mit Farbstoff gesättigt, so filtrirt man dieselbe in die Krystallisationsgefässe. Den erschöpften Rückstand (Harz und arsens. Kalk u. s. w.) giebt man zu den Arsenikrückständen.

Die so erhaltenen Fuchsinlaugen setzen nach dem Erkalten schöne Krystalle von Fuchsin ab; die Mutterlauge dieser ersten Krystallisation liefert nach vorhergegangenem Abdampfen aufs Neue Krystalle. Die nicht mehr krystallisationsfähige Mutterlauge muss nach dem preuss. Gewerbegesetze bis zur Trockne gebracht und mit den Arsenrückständen vereint in Fässer verpackt werden, um sie in die Nordsee zu versenken.

Fuchsin von schlechterer Qualität, aber in grösserer Quantität, erhält man dadurch aus den Fuchsinlösungen, dass man den Laugen, in den Krystallisationsbottichen 3—4 p. c. Kochsalz vom Gewichte des zur Lösung angewandten Wassers zusetzt.

Die Ausbeute an Fuchsin schwankt bei gut geleiteten Processen von 29 p. c. bis 38 p. c. *

Die giftige Arsensäure bei dieser Fabrication zu entbehren, versuchte Sieberg (in der Fabrik von R. Smith, Glasgow) dadurch, dass er Antimonsäure (siehe *Centralbl. 1864. S. 1083*) statt ersterer anwandte.

Der Verf. giebt hierauf die Verordnung des preussischen Mini-

* Die Methode mit salpetersaurem Quecksilberoxydoxydul lieferte höchstens 20 p. c. Fuchsin vom Gewichte des Anilins.

steriums bezüglich der einzuhaltenden gesetzlichen Vorsichtsmaassregeln bei der Fuchsin-Fabrication mittels Arsensäure, wendet sich dann zur Besprechung der theoretischen Anschauungen und namentlich der Untersuchungen von A. W. Hofmann (*Centralbl. 1862. S. 570, 1863. S. 164. 348. 410; 1864. S. 159. 1090*), und geht alsdann zur Beschreibung der Fabrication von Anilinblau und Violet über.

Schon vor Entdeckung des Anilinroth hatte man durch Einwirkung gewisser Agentien auf Anilin violette Farben erzielt; kurz nach Entdeckung des Anilinrothes gelang es, aus diesem rein blaue Farben herzustellen.

Der Verf. giebt einen Ueberblick der Geschichte der hierher einschlagenden Entdeckungen und Arbeiten, auf die wir nur verweisen können.

Die wichtigste Methode der Anilinblau-Darstellung ist heute die, welche sich auf Umwandlung des Fuchsins durch Anilinöl gründet. Sie wurde durch Girard und de Laire entdeckt. Das so erhaltene Blau wurde bleu de Paris genannt. Indessen hat alles so dargestellte Blau einen röthlichen Stich, und gelang es erst ein reines Blau zu gewinnen, nachdem Bolley, Price, Gilbee u. A. gezeigt, dass ein Zusatz von Essigsäure, Benzoësäure oder irgend einer anderen organischen Säure den rothen Farbenton in einen rein blauen, ja selbst grünlich blauen vollständig umwandeln könne. Man nannte die so gewonnenen Farben bleu de nuit, bleu de lumière.

A. W. Hofmann gebührt wieder das Verdienst, Licht über die Bildung und Constitution der blauen und violetten Anilinfarben verbreitet zu haben (siehe *Centralbl. 1864. S. 1090*; *1865. S. 65*). Nach Hofmann ist die Basis dieser Farben bekanntlich Triphenylrosanilin $C_{40}(C_{12}H_5)_3H_{16}N_3$ (*Centralbl. 1864. S. 1091*).

Gleichzeitig mit diesen Untersuchungen über die Phenylsubstitute des Rosanilins veröffentlichte A. W. Hofmann eine Arbeit über die Substitution des Wasserstoffs im Rosanilin durch die Radicale der Alkohole aus der Fettreihe. Hofmann bewerkstelligte diese Substitution durch Behandlung des Rosanilins mit den Iodüren der Alkoholradicale. Seine Untersuchungen erstreckten sich auf die Einwirkung des Methyls, Aethyls und Amyls. Iodäthyl und Iodmethyl wirken leicht bei 100°, Iodamyl erfordert dagegen eine Temperatur von 160—180°. Der Zusatz von Alkohol erleichtert die Reaction.

Das Aethylderivat ist ein Iodür, das sich leicht in Alkohol mit prachtvoll blauvioletter Farbe löst. Die färbende Kraft der Lösung ist kaum geringer, als die des Rosanilins selbst. Es bietet mit dem Rosanilin grössere Analogie, als die Triphenylverbindungen. Seine Trennung von dem Rosanilin ist daher schwieriger.

Das durch Einwirkung von Iodäthyl erhaltene Iodür wird durch Natron zersetzt, und das Aethylderivat, das noch mit unverändertem Rosanilin gemengt ist, von Neuem der Einwirkung von Iodäthyl ausgesetzt. Nach zweimaligem Behandeln wird das Endproduct durch Wasser aus der alkoholischen Lösung gefällt und als weiche harzige

Masse erhalten, die beim Erkalten in eine feste krystallinische Substanz sich verwandelt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, stellt Hofmann für sie die Formel

$$C_{40}{}^{H_{16}}{}_3(C_4H_5)N_3, C_4H_5I$$

auf. Dieses Hofmann'sche Violet wird jetzt in beinahe allen Anilinfarbenfabriken in erheblichen Mengen dadurch angefertigt, dass man in geschlossenen Gefässen 1 Th. Fuchsin und 2 Th. Iodäthyl mit 2 Th. starkem Alkohol auf 100° erhitzt. Die Apparate, in denen diese Operation vorgenommen wird, sind so gearbeitet, dass sie einen Druck von 6 Atmosphären aushalten können. Je blauer die Nüance sein soll, desto länger muss die Erhitzung im Kessel andauern.

Der Verf. bespricht alsdann die interessante Arbeit Hofmann's über die trockene Destillation des Rosanilins, Aethylrosanilins und Triphenylrosanilins, und wendet sich dann zur Discussion des Anilingrüns und Anilinschwarz. Diese beiden Fabricationen, noch wenig oder gar nicht theoretisch aufgeklärt, werden in ihrer historischen Entwickelung von dem Verf. vorgeführt. Nach des Verf.'s Meinung ist das zur Zeit übliche Verfahren der Anilingrünbereitung die Entdeckung des Usern, der seine Erfindung an Müller & Co. in Basel abtrat. Sein Verfahren besteht bekanntlich darin, dass schwefelsaures Rosanilin in verdünnter Schwefelsäure gelöst, zu der Lösung Aldehyd gefügt, und das Gemisch so lange erhitzt wird, bis eine schöne dunkelgrüne Flüssigkeit erzielt ist. Die Masse wird dann mit einer siedenden Lösung von unterschwefligsaurem Natron behandelt. Letztere Operation ist der Cardinalpunkt der Grünfabrication. Was die Mittheilungen anbelangt, die der Verf. über Anilinschwarz und Anilingelb giebt, so verweisen wir auf seine Original-Arbeit.

Ueber ein neues Verfahren zur Aufschliessung der Knochen für landwirthschaftliche Zwecke,

von Prof. Hienkoff.

Bei der geringen Anzahl der Knochenmehlbereitungsfabriken in Russland und bei den grossen Entfernungen bleiben dort ungeheure Massen von Knochen ganz unbenutzt, und es kam daher dem Verf. besonders darauf an ein Mittel zu finden, welches jedem kleinen Landwirthe zugänglich ist, um den Knochen, die er in seiner Umgebung sammeln kann, einen zur Düngung geeigneten Zustand zu geben. Da bei den klimatischen Verhältnissen in Russland sich in jeder Haushaltung grosse Quantitäten von Holzasche anhäufen, so kam der Verf. auf die Idee, die Zersetzung der Knochen durch Alkalien zu versuchen. Als er zu diesem Zwecke einige Knochen in einer Aetzkalilösung von 10 p. c. Kaligehalt einige Tage lang liegen liess, zeigten sich dieselben nachher stark angegriffen, so dass man mit einem Holzspatel von ihrer Oberfläche eine weiche, dem frisch geronnenen Caseïn ähnliche Masse abschaben konnte, die mit grösseren Mengen Wasser eine Emulsion bildete, in welcher der phosphorsaure Kalk im feinsten Zustande sus-

pendirt war. Eine Woche reichte hin, um die Knochen vollständig in solchen Zustand überzuführen. Aehnliche Wirkung leistete ein Gemisch von KaOCO-Lösung und Aetzkalk in passenden Quantitäten genommen, und der Verf. konnte daher erwarten, dass eine Mischung von Holzasche und Aetzkalk zu einem Brei mit Wasser versetzt auch zersetzend auf die Knochen wirken würde. Auf die Anregung des Verf. hin hat nun ENGELHARDT derartige Versuche unternommen und ist zu folgenden Resultaten gelangt.

Enthält die Holzasche 10 p. c. KaO, CO_2, und will man 4000 Pfd. Knochen in Arbeit nehmen, so muss man dazu 4000 Pfd. Asche, 600 Pfd. Aetzkalk und 4500 Pfd. Wasser verwenden. Dabei verfährt man auf folgende Weise: man gräbt eine 2 Fuss tiefe Grube von solcher Länge und Breite, dass sie 6000 Pfd. des Gemisches fassen kann, nebenbei wird eine zweite um 25 p. c. grössere Grube gegraben. Die Gruben werden mit Bretern ausgelegt. Zuerst löscht man den Kalk zu einem Pulver und vermischt ihn mit der Holzasche, mit dieser Mischung werden 2000 Pfd. Knochen in der kleineren Grube schichtenweise bedeckt, die Masse mit 3600 Pfd. Wasser versetzt und sich selbst überlassen. Von Zeit zu Zeit setzt man kleine Quantitäten Wasser zu, um die Masse feucht zu erhalten. Bemerkt man, dass diese erste Portion Knochen soweit zersetzt ist, dass sie beim Reiben zwischen den Fingern wie eine schmierige weiche Masse sich zertheilen lässt, so wird die zweite Hälfte der Knochen in der grösseren Grube mit dieser Masse schichtenweise bedeckt und der weiteren Zersetzung überlassen. Ist auch diese zweite Portion Knochen zersetzt, so lässt man die Masse abtrocknen, indem man sie aus der Grube herausnimmt, und setzt ihr schliesslich, um ihr eine pulverige Beschaffenheit zu geben, noch 4000 Pfd. trocknes Torfpulver oder trockne vegetabilische Erde zu. Dieses Gemisch wird mehrere Male umgeschaufelt und kann in diesem Zustande auf die Felder gebracht werden. Es wird ca. 12 p. c. $PO_5 3CaO$, 2 p. c. alkalische Salze und 6 p. c. stickstoffhaltige Substanz enthalten.

(*Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. 138. Heft 1. S. 119.*)

Coniferin, ein Glykosid aus dem Cambialsafte der Nadelhölzer,

von Dr. W. KUBEL.

Dieser Körper wurde von Forstrath HARTIG in dem Cambialsafte der Nadelhölzer als ein dem Salicin ähnlicher krystallisirender Körper gefunden und von dem Verf. weiter untersucht.

Das Coniferin gehört zur Gruppe der Glykoside und scheint in allen Coniferen vorzukommen; aus *Abies excelsa, pectinata, Pinus Strobus, Cembra* und *Larix europaea* wurde dieser Körper bereits gewonnen und in einigen anderen Coniferen wurde sein Vorkommen durch seine charakteristische Reaction festgestellt.

Man gewinnt das Coniferin aus dem Cambialsafte der genannten Coniferen, indem man diesen Saft durch Aufkochen vom Eiweiss und den darin suspendirten Körpern (Zellkerne, Stärkemehl etc.) befreit,

die Flüssigkeit filtrirt und auf $^1/_5$ ihres Volumens eindampft, worauf sich nach dem Erkalten eine grosse Menge Coniferin in zarten spiessförmigen Krystallen ausscheidet. Die gelblich gefärbten Krystalle werden mehrere Male aus heissem Wasser unter Zusatz von Knochenkohle oder aus verdünntem Weingeiste umkrystallisirt.

Der Verf. hat zur Analyse Coniferin aus verschiedenen Nadelhölzern verwandt.

Coniferin aus *Pinus Larix* fand er zusammengesetzt C = 55,51,
H = 6,33.
- - - - - - - - C = 55,65,
H = 6,38.
- - verschiedenen Nadelhölzern gemischt C = 55,98,
H = 6,36, Krystallwasser = 9,45.
- - - Nadelhölzern gemischt C = 56,0,
H = 6,51, Krystallwasser = 9,54.
- - - Nadelhölzern gemischt C = 55,85,
H = 6,32, Krystallwasser = 9,47.

Die Untersuchung ergab keinen Stickstoffgehalt, und die der gefundenen Zusammensetzung am besten entsprechende Formel ist $C_{24}H_{32}O_{12} + 3H_2O$.

Eigenschaften des Coniferins. Das reine Glykosid bildet weisse, seidenglänzende, äusserst zarte, scharf zugespitzte Nadeln; seltener tritt es in kleinen warzenförmigen Massen auf, die aus concentrisch gruppirten Spiesschen bestehen. Die Krystalle enthalten Krystallwasser und verwittern in trockner Luft, bei 100° verlieren sie das Wasser vollständig. Das Coniferin schmilzt bei 185° und erstarrt glasig, bei höherer Temperatur bräunt es sich und verkohlt schliesslich, Caramelgeruch und einen anderen eigenthümlich aromatischen Beigeruch verbreitend.

In kaltem Wasser ist das Glykosid wenig löslich. Bei gewöhnlicher Temperatur lösen sich 0,51 p. c., kochendes Wasser löst es reichlicher. In starkem Weingeiste sehr wenig löslich, in Aether nicht. Die wässrige Lösung hat einen schwach bitteren Geschmack und dreht den polarisirten Lichtstrahl nach links; sie giebt mit essigsaurem Bleioxyd, Bleiessig, Natronlauge und Eisenoxyd weder Niederschläge noch Färbung. Beim Kochen der Lösung unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure entsteht bald eine starke Trübung durch Ausscheidung eines harzigen Körpers von schwach bläulicher Färbung, zugleich entwickelt sich ein angenehmer Vanillegeruch. Der Niederschlag ist nach dem Trocknen dunkler, löst sich in Natronlauge mit schwach gelblicher Farbe auf und wird aus dieser Lösung durch Zusatz von Säuren wieder ausgeschieden. Die von dem harzartigen Körper abfiltrirte Flüssigkeit dreht den polarisirten Lichtstrahl nach rechts, und der darin enthaltene Zucker lässt sich leicht durch die Trommer'sche Probe nachweisen.

Das Coniferin ist durch eine sehr charakteristische Reaction ausgezeichnet. Concentrirte Schwefelsäure wird nämlich durch das Glykosid dunkelviolet gefärbt; Wasserzusatz erzeugt einen Nieder-

dem ähnlich, der sich beim Kochen des Coniferins mit verdünnten Säuren bildet, und die Flüssigkeit erscheint indigblau gefärbt.

Concentrirte Salzsäure löst das Coniferin kalt ohne Färbung; beim Erwärmen und Verdampfen der Lösung tritt jedoch sogleich der intensiv blau gefärbte Niederschlag auf.

Durch diese Reactionen, namentlich durch concentrirte Schwefelsäure, ist man im Stande, das Coniferin leicht in den Nadelhölzern aufzufinden; man braucht nur einen frischen Schnitt mit concentrirter Schwefelsäure zu befeuchten; bei Gegenwart von Coniferin wird der Bast und das junge Holz sich violet färben. (*Journ. f. prakt. Chemie Bd. 97. S. 243.*)

Kleine Mittheilungen.

Ueber flüchtige Kohlenwasserstoffe, von C. M. Warren. In der folgenden Fortsetzung seiner Versuche über die Siedepunkte verschiedener Reihen von Kohlenwasserstoffen hat der Verfasser zunächst das Schröder'sche Gesetz einer Prüfung unterworfen, nach welchem jedes Doppelatom Kohlenstoff C_2 den Siedepunkt um 30° und jedes Doppelatom Wasserstoff H_2 den Siedepunkt um — 10° verändern soll. Nach den mit grosser Sorgfalt ausgeführten Versuchen des Verfassers findet dieses Gesetz nirgends eine Bestätigung, wenn man von einigen zufälligen Uebereinstimmungen absieht, indem die gefundenen Siedepunkte von den berechneten bei den verschiedenen Kohlenwasserstoffreihen um 10° bis zu 50° abweichen.

Auch die Löwig'sche Theorie, dass ein Atom Kohlenstoff (C) den Siedepunkt um 38,4° erhöhen und ein Atom Wasserstoff denselben um 29,2° erniedrigen soll, steht mit den Thatsachen nirgends in Uebereinstimmung, soweit dies wenigstens die Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_n und C_nH_{n+2} betrifft.

Das Gerhard'sche Gesetz, nach welchem die Siedepunktsdifferenz für $\pm C$ $\pm$ 35° und für $\pm H_2$ $\pm$ 15° bei Kohlenwasserstoffen beträgt, findet in der Natur gleichfalls keine Bestätigung und ist rein künstlich.

Der Verfasser zieht überhaupt aus seinen Versuchen folgende Schlüsse: 1) dass die Siedepunktsdifferenzen für C_2H_2 in homologen Reihen von Kohlenwasserstoffen gewöhnlich 30° betragen, Differenzen die demnach viel grösser als die gewöhnlich angenommenen sind; 2) dass gewisse Reihen von Derivaten der Benzolreihe Siedepunktsdifferenzen für C_2H_2 zeigen, die beträchtlich kleiner als 19° sind; und dass 3) die Methode, Siedepunktsbestimmungen mit eingesenktem Thermometer zu machen, in den meisten Fällen viel weniger Irrungen ausgesetzt ist, als wenn man die Kugel des Thermometers nur in die Dämpfe bringt. (*Silliman Americ. Journ. 2 Ser. Vol. 40 p. 384. November 1865.*)

Ueber die Amidovaleriansäure, von R. Fittig. Um die Frage zu entscheiden, ob die von Gorup-Besanez aus der Bauchspeicheldrüse des Ochsen erhaltene, dem Leucin homologe Verbindung das Butalanin, identisch mit der Amidovaleriansäure sei, hat auf des Verfassers Veranlassung J. Clark zunächst Monobromvaleriansäure dargestellt. Diese Säure entsprach in ihren Eigenschaften nicht ganz den Angaben, die Cahours darüber gemacht hat.

Während nämlich dieser Chemiker eine bei 226—230° unzersetzt flüchtige Säure erhalten hat, fing die Monobromvaleriansäure des Verf. schon unter 200° mit starker Entwicklung von Bromwasserstoff an sich zu zersetzen. Dieselbe Erscheinung wiederholte sich bei allen Versuchen, so dass sich die Bromvaleriansäure unter gewöhnlichem Luftdrucke jedenfalls nicht unzersetzt destilliren lässt. Zur Darstellung der Amidosäure braucht man sich keiner völlig gereinigten Säure zu bedienen. Der Verfasser erhitzte einfach gleiche Moleküle Valeriansäure und Brom in zusammengeschmolzenen Röhren, bis die Farbe des Broms verschwunden war, befreite das Product durch einen Kohlensäurestrom von Bromwasserstoff und erhitzte es mit überschüssigem, ganz concentrirtem wässrigen Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden

im Wasserbade. Nach dem Vertreiben des überschüssigen Ammoniaks wird so lange mit Bleioxydhydrat digerirt, bis alles Ammoniak entwichen ist, mit Schwefelwasserstoff dann das Blei entfernt und das Filtrat zur Trockne eingedunstet. Aus dem braunen Rückstande gewinnt man durch Waschen mit Alkohol und Aether und durch Umkrystallisiren aus viel siedendem Alkohol blendend weisse Amidovaleriansäure in perlmutterglänzenden Blättchen, die in Wasser leicht, in Alkohol und Aether schwer löslich sind. Von dem Butalanin GORUP-BESANEZ's unterscheidet sich der Körper dadurch, dass er, ohne vorher zu schmelzen, fast unzersetzt sublimirt, während erstere Verbindung beim Erhitzen schmelzen soll. Auch erhielt der Verfasser die Säure aus der alkoholischen Lösung stets in Blättchen, nicht in Prismen.

Die Amidovaleriansäure verbindet sich leicht mit Säuren und mit Basen. Ihre Verbindungen mit Säuren krystallisiren und lösen sich leicht in Alkohol und Wasser, aber nicht in Aether. Die Silberverbindung der Amidovaleriansäure ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in glänzenden Blättchen. Die Kupferverbindung scheidet sich beim Vermischen ziemlich concentrirter warmer Lösungen von Amidosäure und essigsaurem Kupfer sofort in kleinen, violetblauen, glänzenden Schüppchen aus, beim Vermischen verdünnter Lösungen dagegen erst nach einiger Zeit.

Die Valerolactinsäure $C_5H_{10}O_2$ erhält man leicht durch Erhitzen der Bromvaleriansäure mit Silberoxyd und Wasser. Das Barytsalz ist in Wasser sehr leicht löslich, das Zinksalz ist wenig löslich. Die freie Säure scheint aus einer sehr concentrirten Lösung zu krystallisiren. *(Zeitschrift für Chemie. Neue Folge. Bd. 1. Hft. 16 u. 17. S. 503.)*

Einwirkung von Natrium auf Nitroprussidnatrium, von Dr. W. WEITH. Diese vorläufige Mittheilung bezieht sich auf einen krystallisirenden Körper, den der Verf. durch Reduction einer alkalischen Lösung von Nitroprussidnatrium mit Natrium erhielt, indem er nach beendigter Reaction die Lösung mit Essigsäure neutralisirte und durch Alkohol fällte. Der Körper besitzt die Formel $C_6N_5H_3Fe_2Na_4 + 10H_2O$, die der Verf. bis auf Weiteres jedoch nur mit Vorbehalt giebt. Sollte sich dieselbe indess bestätigen, so könnte man den Körper als ein Ferrocyannatrium ansehen, in welchem 1 Atom Stickstoff durch H_3, d. h. 1 Atom Cyan durch Methyl vertreten wäre. *(Zeitschr. f. Chemie. Neue Folge. Bd. 1. Heft 19 u. 20. S. 625.)*

Die Felsenquelle No. 2 in Bad Ems hat nach FRESENIUS folgende Zusammensetzung. a) Die kohlensauren Salze als Carbonate berechnet:

	In 1000 Theilen	Im Pfd. = 7680 Gran
Kohlensaures Natron	1,406418	10,801290
- Lithion	0,000333	0,002557
- Ammon	0,005108	0,039230
Schwefelsaures Natron	0,005815	0,044659
Chlornatrium	0,957649	7,354744
Bromnatrium	0,000058	0,000446
Iodnatrium	0,000003	0,000023
Phosphorsaures Natron	0,000190	0,001459
Schwefelsaures Kali	0,065396	0,502241
Kohlensaurer Kalk	0,154634	1,187589
- Baryt	0,000327	0,002511
- Strontian	0,000676	0,005192
Kohlensaure Magnesia	0,156149	1,199224
Kohlensaures Eisenoxydul	0,002025	0,015552
- Manganoxydul	0,000377	0,002896
Phosphorsaure Thonerde	0,000102	0,000783
Kieselsäure	0,047336	0,363541
	2,802596	21,523937
Kohlensäure, halbgebunden	0,737353	5,662871
- völlig freie	1,022750	7,854720
Summe aller Bestandtheile	4,562699	35,041528

In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Borsäure, Spur.
Cäsiumoxyd, äusserst geringe Spur.
Rubidiumoxyd, äusserst geringe Spur.
Schwefelwasserstoff, höchst geringe Spur.
Fluor, geringe Spur.
Stickgas, Spur.

b) Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet:

	In 1000 Theilen	Im Pfd. = 7680 Gran
Doppelt kohlensaures Natron	1,990214	15,284844
- - Lithion	0,000531	0,004078
- - Ammon	0,007449	0,057208
Schwefelsaures Natron	0,005815	0,044659
Chlornatrium	0,957649	7,354744
Bromnatrium	0,000058	0,000446
Iodnatrium	0,000003	0,000023
Phosphorsaures Natron	0,000190	0,001459
Schwefelsaures Kali	0,065396	0,502241
Doppelt kohlensaurer Kalk	0,222673	1,710129
- - Baryt	0,000400	0,003072
- - Strontian	0,000878	0,006743
- kohlensaure Magnesia	0,237941	1,827387
- kohlens. Eisenoxydul	0,002793	0,021450
- - Manganoxydul	0,000521	0,004001
Phosphorsaure Thonerde	0,000102	0,000783
Kieselsäure	0,047336	0,363541
	3,539949	27,186808
Völlig freie Kohlensäure	1,022750	7,854720
Summe aller Bestandtheile	4,562699	35,041528

Auf Volumina berechnet beträgt bei Quellentemperatur (39,2°) und Normal-Barometerstand:

a) die wirklich freie Kohlensäure:
In 1000 C.-C. Wasser 590,6 C.-C.
Im Pfund gleich 32 Cubikzoll 18,90 Cubikzoll;

b) die freie und halbgebundene Kohlensäure:
In 1000 C.-C. Wasser 1016,4 C.-C.
Im Pfund gleich 32 Cubikzoll 32,52 Cubikzoll.

Die geringe Menge des der Quelle frei entströmenden Gases ist fast reine Kohlensäure. Das spec. Gew. des Wassers beträgt bei 21°. 1,00297. Die Menge des von der Quelle gelieferten Wassers betrug am 1. Aug. 1865 in einer Minute 2386 C.-C. *(Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 97. Heft 1. S. 1. 1866.)*

Einwirkung der atmosphärischen Luft auf ein Gemenge von Phenyloxydhydrat und Ammoniak, von E. Schmidt. Löst man reines krystallisirtes Phenyloxydhydrat in wässrigem Ammoniak, so beobachtet man eine Temperaturerniedrigung (2—4°). Ueberlässt man die klare Lösung unter freiem Luftzutritt sich selbst, so trübt sie sich nach einiger Zeit, wird dann nach 2—6 Tagen wieder hell und durchsichtig, aber unter Annahme einer hellblauen Farbe; die allmälig durch alle Nüancen bis ins Violetblaue steigt. Gegen Säuren und Alkalien verhält sich diese Lösung in Bezug auf den Farbenwechsel ganz wie Lakmus. Der Verf. schreibt diese Einwirkung der atmosphärischen Luft auf Phenyloxydhydrat und Ammoniak ihrem Gehalte an Ozon zu. *(Zeitschrift f. Chemie. Neue Folge. Bd. 1. Hft. 23. S. 727).*

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 22. Neue Folge. 11. Jahrg. 30. Mai 1866.

Inhalt. Zur Kenntniss der Kobaltipentaminsulphate, von C. D. Braun. — Ueber Pyrophosphotriamidsäure, von J. H. Gladstone. — Zur Chemie und Technik der Fette, von Dr. P. Bolley. — Neue Synthese des Acetons, von Ed. Linnemann.

Zur Kenntniss der Kobaltipentaminsulphate,

von C. D. Braun.

Die verschiedenen Untersuchungen über die Sulphate der Kobaltbasen, die auf 2 Atome Kobalt 5 Atome Ammoniak enthalten, haben zum Theil sehr abweichende Resultate ergeben. Es liegt dies wohl hauptsächlich darin, dass der Bildungsprocess dieser Körper durchaus nicht so einfach ist, wie man sich denselben vorstellen könnte, und dass sich daher häufig Salze, welche verschiedenen Reihen von Kobaltbasen angehören, oder auch gleichzeitig mehrere Salze derselben Reihe dabei bilden. Aus den Analysen dieser schwer ganz rein darstellbaren Salze lassen sich aber verschiedene Formeln berechnen, sobald man nicht mehrere Componenten der Verbindung bestimmt.

Die bis jetzt beschriebenen Kobaltipentaminsulphate sind folgende:

1. Saures schwefelsaures Roseokobaltiak: $5NH_3, Co_2O_3, 5SO_3 + 5HO$ (Fremy 1852).

2. Neutrales schwefelsaures Roseokobaltiak: $5NH_3, Co_2O_3, 3SO_3 + 3HO$ (Fremy 1852).

3. Saures schwefelsaures Purpureokobalt: $5NH_3, Co_2O_3, 4SO_3 + 5HO$ (Gibbs und Genth 1856).

4. Saures oxalschwefelsaures Purpureokobalt: $5NH_3, Co_2O_3, 2SO_3, 2C_2O_3 + 3HO$ (Gibbs und Genth 1856).

5. Neutrales oxalschwefelsaures Purpureokobalt: $5NH_3, Co_2O_3, SO_3, C_2O_3 + 7HO$ (Gibbs und Genth 1856).

6. Neutrales schwefelsaures Roseokobalt: $5NH_3, Co_2O_3, 3SO_3 + 5HO$ (Gibbs und Genth 1856).

7. Schwefelsaures Diamikobalticonium: $\left.\begin{matrix} N_3(CoAm_2H_7) \\ SO_2H \end{matrix}\right\}O_3 + 2H_2O$ (Schiff 1862).

Als Fremy eine ammoniakalische Lösung von Kobaltsulphat einige Tage der Luft aussetzte, erhielt er eine dunkelbraune Flüssigkeit, aus welcher concentrirte Schwefelsäure fast sogleich ein aus glänzenden Prismen bestehendes Krystallpulver abschied. Nach Fremy's Analyse soll dieses Salz die oben mit 1. bezeichnete Verbindung darstellen, wonach es also ein saures Kobaltipentaminsulphat repräsentiren würde. Gibbs und Genth hatten sich vergeblich bemüht, diese Verbindung zu erhalten. Sie erzielten nur das neutrale Sulphat, welches 5 Atome Wasser enthält, und dem somit die mit 6. bezeichnete Formel zukommt. Der Verf. war wie Gibbs und Genth bemüht, das saure Salz zu erhalten, konnte dasselbe aber ebenfalls nicht darstellen.

Aus einer mehrere Wochen an der Luft gestandenen ammoniakalischen Kobaltsulphatlösung von tief braunrother Farbe entstand nach dieser Zeit eine intensiv kirschroth gefärbte Flüssigkeit, nebenbei bildete sich ein ziemlich starker Niederschlag von braunschwarzer Farbe. Die dunkelrothe Flüssigkeit gab indess mit concentrirter Schwefelsäure keinen Niederschlag, die Farbe der Lösung wurde nur etwas heller und liess hierauf mit Wasser und Weingeist versetzt ein zartes, etwas filzartiges Krystallpulver von rosenrother Färbung fallen. Dasselbe wurde erst mit sehr wenig Wasser, dann mit Weingeist andauernd ausgewaschen, an der Luft getrocknet, zwischen Filtrirpapier ausgepresst und analysirt. Die Analyse ergab einen Wasserverlust von 13,40—13,56 p. c. bei 100°. 0,258 Grm. Sulphat gaben 0,118 Kobaltsulphat = 0,04491 Grm. = 17,4 p. c. Kobalt = 49,54 p. c. Kobaltipentaminoxyd. Die Schwefelsäurebestimmung lieferte 36,55—37,13 p. c. Schwefelsäure (als Bariumsulphat gewogen). Aus diesen Resultaten berechnet sich die Formel:

$$5H_3N, Co_2O_3, 3SO_3 + 5HO \text{ oder } \left.\begin{matrix} Co_2'''A_5 \\ 3S''O_2 \\ Co_2'''A_5 \end{matrix}\right\}O_3 * + 5H_2O.$$

Das längere Zeit bei 100° getrocknete Sulphat ist wasserfrei, und in diesem Zustande von etwas dunklerer Farbe, als das gewässerte Salz. Ersteres sowohl, wie letzteres löst sich leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur zu einer tief kirschrothen Flüssigkeit in Wasser auf, die etwas sauer reagirt, wahrscheinlich weil man das Salz nur sehr schwierig von anhaftender Schwefelsäure befreien kann. Hinsichtlich seiner Zusammensetzung ist das analysirte Salz mit dem Gibbs-Genth'schen unter 6. aufgeführten Salze identisch. Dagegen differirt es von diesem durch seine Löslichkeit, da das von Gibbs und Genth erhaltene Salz, welches in tetragonalen, dem Scheelbleierz ähnlichen Formen krystallisirt, in kaltem Wasser nahezu unlöslich ist.

---

* Mit A bezeichnet der Verf. stets H_3N; $Co_2'''A_5$ ist somit das dreiatomige Radical „Kobaltipentamin."

Der oben erwähnte schwarzbraune Niederschlag, der Kobaltitetraminsulphat enthielt, wurde mit Ammoniakflüssigkeit einige Zeit digerirt und hierauf wieder mehrere Wochen der Einwirkung der Luft überlassen. Nach dieser Zeit war die Flüssigkeit zu einer zähen, syrupartigen Masse eingetrocknet, die mit Wasser übergossen sich zum Theil löste. Die Lösung lieferte, nachdem sie mit Schwefelsäure, Wasser und Weingeist vermischt worden war, einen ins Braune spielenden hellrothen Niederschlag. Diese Verbindung löst sich in Wasser ebenfalls nicht schwer mit etwas schmutzig rother Farbe und ergab bei der Analyse 19,4 p. c. Kobalt = 55,24 p. c. Kobaltipentaminoxyd, 8,75 p. c. Wasser und 36,42 p. c. Schwefelsäure. Aus diesen Resultaten berechnet sich annähernd die Formel $\left.\begin{matrix}Co_2'''A_5\\3\,S''O_2\\Co_2'''A_5\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_3\\ \\O_3\end{matrix} + 3\,H_2O$, die 53,33 p. c. Kobaltipentaminoxyd, 38,10 p. c. Schwefelsäure und 8,57 Wasser verlangt. Bei genauerer Berechnung findet sich indess, dass das rothe Salz ein Gemenge sein muss oder eine Doppelverbindung verschiedener Roseokobaltsulphate. So z. B.:

$$16\left(\left.\begin{matrix}Co_2'''A_5\\3\,S''O_2\\Co_2'''A_5\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_3\\ \\O_3\end{matrix} + 3\,H_2O\right) + 3\left(\left.\begin{matrix}Co_2'''A_5\\3\,S''O_2\\Co_2'''A_5\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_3\\ \\O_3\end{matrix} + 2\,H_2O\right) + \left.\begin{matrix}Co_2'''A_5\\H_2S''O_2\\Co_2'''A_5\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_3\\ \\O_3\end{matrix}$$

Zwar stimmt auch diese Formel mit den Resultaten der Analyse nicht ganz überein (ber. Kobaltipentaminoxyd 54,05, Schwefelsäure 38,04, Wasser 7,91; gef. Kobaltipentaminoxyd 55,24, Schwefelsäure 36,42, Wasser 8,75), indess hält sie doch der Verf. für sehr wahrscheinlich, da noch Sulphate des Pentamins zu existiren scheinen, welche weniger Krystallwasser besitzen, als das von Gibbs und Genth beschriebene neutrale Sulphat.

Ein solches Salz hat der Verf. erhalten, als er die zuletzt beschriebene Verbindung in Wasser löste und die Lösung langsam verdunsten liess. Hierbei schieden sich kleine rothe Krystalle aus, die wieder nach der Formel $\left.\begin{matrix}Co_2'''A_5\\3\,S''O_2\\Co_2'''A_5\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_3\\ \\O_3\end{matrix} + 5\,H_2O$ zusammengesetzt waren. Aus der von diesen Krystallen abgegossenen Flüssigkeit fällte aber Alkohol einen rothen Niederschlag, der nach dem Trocknen an der Luft analysirt 10,9 p. c. Wasser und 51,43 p. c. Kobaltipentaminoxyd ergab, woraus sich die Formel $\left.\begin{matrix}Co_2'''A_5\\3\,S''O_2\\Co_2'''A_5\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_3\\ \\O_3\end{matrix} + 4\,H_2O$ berechnet, die 11,11 p. c. Wasser und 51,86 p. c. Kobaltipentaminoxyd verlangt. Die Schwefelsäurebestimmung konnte wegen Mangel an Material nicht ausgeführt werden.

Fremy will das Eingangs erwähnte neutrale Sulphat (No. 2.) mit 3 Mol. Krystallwasser erhalten haben, als er sein saures schwefelsaures Roseokobaltiak mit überschüssigem Ammoniak versetzt hatte und die Flüssigkeit verdunsten liess. Da aber der Verf., wie bereits erwähnt, das saure Sulphat nicht erhalten konnte, und aus der mit Schwefelsäure übersättigten Lösung des neutralen Sulphats nach Zusatz von Weingeist dieses wieder erhielt, so musste er Zweifel hegen, dass Fremy's Salz in der That nach der Eingangs mit 2. bezeichneten Formel zusammengesetzt sei. Den anderen von Fremy eingeschlagenen Weg, um diese Verbindung zu erhalten, hat der Verf. nicht versucht. Es soll sich nämlich das Salz mit 3 Mol. Krystallwasser auch durch Einwirkung der Luft auf schwefelsaures Ammoniakkobaltsalz ($CoO, SO_3, 3NH_3$) bilden.

Fremy berechnet aus den Analysen seines Salzes (SO_3 38,03 p. c., Kobalt 18,7 — 17,2 — 17,6 p. c., Wasserstoff 6,2 p. c.) die Formel $Co_2O_3, 3SO_3, 5NH_3, 3HO$, welche verlangt: Kobalt 18,6 p. c., Ammoniak 27,0 p. c, Schwefelsäure 38,1 p. c., Wasserstoff 5,7 p. c. Indess ist hieraus nicht ersichtlich, wie das Ammoniak berechnet worden ist. Subtrahirt man von 6,2 der gefundenen Wasserstoffmenge das in 25,69 p. c. Ammoniak (d. i. die mit 2 At. Kobalt zu Co_2A_5 verbundene Ammoniakmenge, 59 : 85 = 17,83 : 25,69) enthaltene Wasserstoffquantum = 4,534, so bleibt für vorhandenes Wasser 6,20 — 4,534 = 1,666 p. c. Wasserstoff = 14,99 p. c. Wasser. Berechnet man aus dem gefundenen Werthe für Kobalt 17,83 (dem Mittel der drei Bestimmungen) das Kobaltoxyd, so erhält man die Zahl 25,08. Addirt man hierzu die damit zu Pentaminoxyd verbundene Menge Ammoniak 25,69, so resultirt die Zahl 50,77 = Procente Kobaltipentaminoxyd.

Fremy's Formel $Co_2O_3, 5NH_3, 3SO_3 + 3HO$ würde verlangen:

	Theorie	Versuche			im Mittel
Kobaltipentaminoxyd	53,33	53,25	48,98	50,11	50,77
Schwefelsäure	38,10	38,03	38,03	38,03	38,03
Wasser	8,57	12,99	16,44	15,54	14,99
	100,00	104,27	103,45	103,68	103,79

Kobaltipentaminoxyd steht nach den gefundenen Werthen berechnet zu Schwefelsäureanhydrid und Wasser in dem atomistischen Verhältnisse 1 : 3,143 : 5,51, wofür man 1 : 3 : 5 setzen kann, so dass also Fremy's Salz nichts Anderes war, als ein unreines, noch ziemlich mit Schwefelsäure behaftetes neutrales Roseokobaltsulphat mit 5 Mol. Wasser, eben das Salz, welches von Gibbs und Genth schon beschrieben worden ist, und dessen Bildungsweise der Verf. im Vorhergehenden erörtert hat.

Das von Schiff dargestellte basische Roseokobaltsulphat (vergl. No. 7. S. 338 dies. Art.) oder neutrale Purpureokobaltsulphat soll entstehen, wenn man Amisulphat (Kobaltitetraminsulphat des Verf.) mit ziemlich concentrirtem weingeistigen Ammoniak in einer fast ganz damit angefüllten und zugeschmolzenen Röhre einige Zeit erwärmt.

wobei die halbfeste Masse starr und krystallinisch wird. Die Röhre soll dann grössere gelbe Krystalle von Luteosalz enthalten, welche sich von dem krystallinischen Pulver des Purpureosalzes leicht trennen lassen sollen. Lässt man indess die Einwirkung zu lange andauern, so tritt eine tiefer gehende Zersetzung ein und in diesem Falle wird ein zum grössten Theile aus Luteosalz bestehendes Product erhalten. Dem Verf. ist indess diese Darstellung des basischen Roseosulphates nicht geglückt, indem er neben Zersetzungsproducten nur Luteosalze erhalten konnte. Er wird indess diese Versuche fortsetzen, da möglicherweise die zu lange Einwirkung die Ursache des Misserfolgs gewesen sein kann. Schiff fasst die Entstehung seines Salzes in folgender Gleichung zusammen:

$$\left.\begin{matrix} N_3(Co Am H_8) \\ X_2 H \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} Am \\ C_2 H_5 \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} N_3(Co Am_2 H_7) \\ X_2 H \end{matrix}\right\} O_3 + \left.\begin{matrix} H \\ C_2 H_5 \end{matrix}\right\} O,$$

eine Auffassung, die der Verf. nicht theilen kann. Derselbe ist vielmehr der Meinung, dass ein Theil des Fuscosalzes durch die Ammoniakwirkung direct in Luteosalz übergeführt worden ist, und dass dann das letztere durch Einwirkung von noch vorhandenem Fuscosalze in der Art eine Umwandlung erlitten hat, dass Roseosalz gebildet worden ist. Es ist zu bedauern, dass Schiff nicht auch eine Wasserstoff- oder Wasserbestimmung vorgenommen hat, da sich aus der Bestimmung des Kobalts und der Schwefelsäure allein mit Gewissheit die von ihm aufgestellte Formel nicht berechnen lässt. Die gefundenen Werthe 20,6 p. c. Kobalt und 27,2 p. c. Schwefelsäure entsprechen sowohl der Formel: $4H_3NCo_2O_3, 2SO_3 + 7HO$, als auch der Formel $6H_3NCo_2O_3, 2SO_3 + 3HO$. Erstere verlangt 27,21 p. c. Schwefelsäure und 20,07 p. c. Kobalt, letztere 27,39 p. c. Schwefelsäure und 20,05 p. c. Kobalt. Als Schiff das eben erwähnte Sulphat bei einer Temperatur unter 10° mit einer schwach ammoniakalischen Lösung einer gerade zur Zersetzung ausreichenden Menge Chlorbarium längere Zeit unter öfterem Umschütteln digerirte, bildeten sich allmälig neben Bariumsulphat kleine purpurrothe Blättchen, die nach dem Abschlämmen des Bariumsulphates in Wasser von 50—60° gelöst und aus dieser Lösung durch Abkühlung auf 0° rein abgeschieden wurden. Aus der Analyse (gef. 23,6 p. c. Kobalt, 29,1 p. c. Chlor und 7,05 p. c. Wasser, welches bei 100° wegging und als Krystallwasser aufgeführt ist) berechnete Schiff die Formel $\left.\begin{matrix} N_3(Co Am_2 H_7) \\ Cl_2 H \end{matrix}\right\} O + H_2O$. Indess stimmen die Resultate der Analyse ebenso genau mit der von Fremy beschriebenen Chlorverbindung des Ammoniakkobalts ($3NH_3, CoCl + HO$). Das von Schiff erhaltene Chlorid stimmt jedoch in seinen Eigenschaften mit dem Fremy'schen Salze durchaus nicht überein, man kann aber sehr wohl annehmen, dass eine der Fremy'schen Verbindung polymere exystirt, welcher die Formel $Co_2Cl_2, 6H_3N, H_2O$ zukommt, und die ein Oxychlorid des Luteokobalts repräsentirt. Der Verf. hat diese Verbindung darzustellen gesucht durch Zusammenbringen von Kobaltihexaminchlorid mit einer Auflösung von Kobaltihexaminoxyd, er hat indess

bis jetzt noch keine constant zusammengesetzte Verbindung erhalten können. (*Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. 138. S. 109. April 1866.*)

Ueber Pyrophosphotriamidsäure,

von J. H. Gladstone.

Leitet man trocknes Ammoniakgas langsam zu Phosphoroxychlorid, das man durch Eintauchen in Wasser kalt erhält, so werden 2 Aeq. Ammoniak absorbirt und die Flüssigkeit verwandelt sich nach und nach in eine feste weisse Masse. Bringt man in diesem Stadium das Gefäss, in welchem die Operation vorgenommen wird, in Wasser von 100°, so werden noch 2 Aeq. Ammoniak absorbirt, und fügt man dann der so entstandenen weissen Masse Wasser hinzu, so resultirt ein unlösliches Amid, dessen Untersuchung den Gegenstand vorliegender Mittheilung bildet. Um die Substanz rein zu erhalten, muss das angewandte Oxychlorid von Pentachlorid frei sein; es ist jedoch unnöthig, auf Verunreinigungen von Salzsäure Rücksicht zu nehmen. Während des letzteren Theils der Operation ist es wünschenswerth die feste Masse von Zeit zu Zeit umzurühren, damit alle Theile derselben mit dem gasförmigen Ammoniak in Berührung kommen. Ist die ganze Operation gut von Statten gegangen, so findet man, dass der Inhalt des Gefässes, in dem die Absorption vor sich gegangen ist, ziemlich genau um 44 p. c. an Gewicht zugenommen hat.

Das weisse amorphe Pulver, das durch die Einwirkung von Wasser entsteht, muss mit kaltem Wasser solange ausgewaschen werden, bis die Waschwässer kein Chlor mehr enthalten, und wird schliesslich noch mit etwas verdünntem Alkohol ausgewaschen. Die gereinigte Verbindung ist geschmacklos, röthet befeuchtet blaues Lakmuspapier und braust mit kohlensauren Alkalien. Suspendirt man sie in Lösungen metallischer Salze, so werden letztere gewöhnlich zersetzt, indem trotz der in Freiheit gesetzten Säure des angewandten Salzes Metallverbindungen entstehen. Diese so leicht entstehenden Salze sind beinahe alle unlöslich oder schwerlöslich, selbst die der Alkalien. Es bestehen übrigens Salze mit 1, 2, 3 oder 4 Atomen Base, je nach der Natur des Metalls oder nach der Art wie man die Verbindung herstellt.

Obgleich diese Säure, wie erwähnt, in Wasser beinahe unlöslich ist, so wird sie dennoch langsam von demselben, besonders in höherer Temperatur, angegriffen unter Bildung von Pyrophosphodiamidsäure. Kocht man sie mit verdünnter Salzsäure, so spaltet sie sich schnell in Phosphorsäure und Ammoniak, wobei als Zwischenproduct Pyrophosphodiamidsäure entsteht. Mit starker Schwefelsäure erhitzt, erhält man ebenfalls Pyrophosphodiamidsäure.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz wurden so ausgeführt, dass dieselbe mit Salzsäure gekocht und darauf die Ammoniakbestimmung mit Platinchlorid und die Phosphorsäurebestimmung mit Magnesia auf gewöhnliche Weise vorgenommen wurde. Durch Verbrennung mit Kupferoxyd wurde schliesslich der Wasserstoffgehalt der

Substanz bestimmt. Die folgenden analytischen Resultate zeigen sehr nahe Uebereinstimmung mit den nach der Formel $P_2N_3H_7O_4$ berechneten Werthen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	Berechnet nach $P_2N_3H_7O_4$
Phosphor	—	—	35,02	—	35,29	—	35,38	—	35,43
Stickstoff	23,54	24,03	—	23,85	—	23,96	—	—	24,00
Wasserstoff	—	—	—	—	—	—	—	3,93	4,00

Man kann diese Verbindung als drittes Glied der Reihe von Amiden der Pyrophosphorsäure ansehen, deren erste Glieder der Verf. schon früher beschrieben hat und kann ihr aus diesem Grunde den Namen Pyrophosphotriamidsäure beilegen:

Pyrophosphorsäure		$P_2H_4O_7$
Pyrophosphamidsäure	$P_2NH_5O_6$ oder	$P_2(NH_2)H_3O_6$
Pyrophosphodiamidsäure	$P_2N_2H_6O_5$ „	$P_2(NH_2)_2H_2O_5$
Pyrophosphotriamidsäure	$P_2N_3H_7O_4$ „	$P_2(NH_2)_3HO_4$

Die Gleichung, nach der sich die Pyrophosphotriamidsäure bildet, lässt sich wie folgt ausdrücken:

$$2(PCl_3O + 4NH_3) + 2H_2O = P_2N_3H_7O_4 + 6HCl + 5NH_3$$

Nach der eben für diese Säure gegebenen rationellen Formel sollte man erwarten, dass dieselbe einbasisch sei. Sie bildet auch in der That mit den Alkalien und vielen anderen Metallen einbasische Salze, es zeigt sich jedoch, dass die meisten Metalle auch fähig sind, ein oder mehrere Atome desjenigen Wasserstoffs zu ersetzen, den man nach der angeführten Formel in engerer Verbindung mit dem Stickstoff annehmen muss.

Silbersalze. Um das einbasische Silbersalz zu gewinnen, verfährt man am besten so, dass man die Pyrophosphotriamidsäure in kaltem Wasser suspendirt und dazu eine Lösung von salpetersaurem Silber hinzugiebt. Es entsteht dadurch ein weisser, flockiger Niederschlag, der allmälig körnig wird und amorph und in Wasser unlöslich ist. Verdünnte Salpetersäure oder Ammoniak zieht daraus etwas Silber aus und hinterlässt das reine einbasische Salz. Dasselbe wird schnell und vollständig durch Salzsäure zersetzt und seine Analyse bietet daher keine Schwierigkeit dar, da beim Kochen mit Salzsäure auch die Pyrophosphotriamidsäure, wie erwähnt, in Ammoniak und Phosphorsäure zerfällt. Aus den Analysen berechnet sich die Formel $P_2N_3H_6AgO_4$ (gef. P 22,42—22,01; N 15,11—14,94; Ag 38,64—38,09—38,26—38,29; ber. P 21,98; N 14,89; Ag 38,30.)

Giebt man eine schwach ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silber zu einer Lösung von Pyrophosphotriamidsäure, so fällt ein gelbes Salz nieder. Dasselbe lässt sich auch gewinnen, wenn das eben beschriebene einbasische Salz mit ammoniakalischem Silbersalz behandelt wird, wobei es gelb, schwer, körnig und leicht durch Decantation auswaschbar wird. Getrocknet bildet es ein orangegelbes Pulver. Verdünnte Salpetersäure oder Ammoniak verwandelt es in das einbasische Salz. Essigsäure greift es selbst beim Kochen nur

schwach an. Behufs der Analyse wurde das Salz mit Salzsäure zersetzt und folgende Formel erhalten: $P_2N_3H_4Ag_3O_4$ (gef. P 12,25—12,65; N 8,32—8,10; Ag 65,34—65,46—65,39—65,48; ber. P 12,50; N 8,47; Ag 65,32.)

Bariumsalze. Das einbasische Barytsalz erhält man, wenn man die Säure in einer Chlorbariumlösung vertheilt und die frei werdende Salzsäure sorgfältig mit einigen Tropfen Ammoniak neutralisirt. Es wird durch Salzsäure zersetzt und die einzelnen Bestandtheile lassen sich daher auf gewöhnliche Weise bestimmen. Die Formel ist $P_2N_3H_6BaO_4$ (gef. P 25,34; N 17,24 Ba 28,06—28,27, als schwefelsaurer Baryt gewogen; ber. P 25,56; N 17,31; Ba 28,28.) Suspendirt man Pyrophosphotriamidsäure in überschüssiger ammoniakalischer Lösung von Chlorbarium, so erhält man ein zweibasisches Salz: $P_2N_3H_5Ba_2O_4$; (gef. P 20,48; N 13,14; Ba 43,84—44,18; ber. P 20,00; N 13,54; Ba 44,23.)

Bleisalze, der Pyrophosphotriamidsäure bestehen mit 1, 2 und 3 Atom Metall. Um das einbasische Salz rein zu erhalten, muss man die Lösung des salpetersauren Bleies entschieden mit Salpetersäure sauer machen, sonst entsteht ein Gemenge von Salzen mit 1 und 2 Metall. Formel: $P_2N_3H_6PbO_4$. Zur Darstellung des zweibasischen Salzes suspendirt man die Säure in Wasser und setzt ihr einen Ueberschuss einer starken, aber schwach sauren Lösung von essigsaurem Blei zu, worauf sofort ein dichter, weisser, körniger Niederschlag entsteht, von der Zusammensetzung $P_2N_3H_5Pb_2O_4$ (gef. P 16,05; Pb 53,95; ber. P 16,32; Pb 54,47). Diese Verbindung wird mit Iodkalium nicht gelb, ausser wenn man freie Salzsäure hinzufügt. Erwärmt man Pyrophosphotriamidsäure mit basisch essigsaurem Blei, so entsteht ein Salz mit 3 Atomen Metall $P_2N_3H_4Pb_3O_4$ (gef. P 12,59; N 8,39; Pb 64,40—64,08; ber. P 12,85; N 8,70; Pb 64,35.)

Behandelt man Pyrophosphotriamidsäure mit *salpetersaurem Thallium*, so entsteht eine schwere weisse Verbindung, die sich leicht durch starke Salpetersäure zersetzen lässt.

Kupfersalze. Behandelt man die Säure mit einer Lösung von salpetersaurem Kupfer, der man ein Paar Tropfen Salpetersäure hinzugefügt hat, so entsteht ein blass blauer Niederschlag. Die Analyse ergab einen höheren Kupfergehalt als dem einbasischen Salze entspricht, indess ist es nichtsdestoweniger wahrscheinlich, dass es letzteres Salz gewesen sein muss. Digerirt man die Pyrophosphotriamidsäure einige Zeit mit einer Lösung von essigsaurem Kupfer, so erhält man ein grünliches Salz, was nach der quantitativ ausgeführten Synthese wahrscheinlich das zweibasische Salz sein muss (0,164 Grm. der Säure gaben 0,215 Grm. bei 100° getrocknetes Salz, während sie nach der Berechnung 0,220 Grm. hätten geben müssen). Bringt man endlich etwas von der Säure in eine Lösung eines Kupfersalzes in überschüssigem kohlensaurem Ammoniak, so resultirt ein grünes, in Ammoniak unlösliches Pulver, aus welchem verdünnte Säuren Kupfer ausziehen, dessen Zusammensetzung ganz entschieden der Formel $P_2N_3H_5Cu_2O_4$ ent-

spricht (gef. P 26,18; N 17,17; Cu 27,04—27,03; ber. P 26,25; N 17,78; Cu 26,76).

Zinkchlorid wird von Pyrophosphotriamidsäure unter Bildung eines weissen *Zinksalzes* zerlegt. — Ebenso Cadmiumchlorid.

Eisensalze. Digerirt man die Säure mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, so entsteht ein Salz von gelber Farbe, das von verdünnten Säuren nicht gelöst wird. 0,075 Grm. der Säure gaben 0,089 Grm. Salz, was auf die Formel $P_2N_3H_6FeO_4$ deutet. Ein Oxydsalz mittels Eisenchlorid, essigsauren Eisenoxyds und citronensauren Eisenoxyd-Ammoniaks darzustellen, gelang dem Verf. nicht.

Kobaltsalze. Eine schwach ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Kobalt giebt mit Pyrophosphortriamidsäure digerirt eine schön violette Verbindung, die sich mit schwacher Salzsäure nicht, wohl aber mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die Formel ist $P_2N_3H_5Co_2O_4$ (0,136 Grm. der Säure gaben 0,177 Grm. Salz). Dasselbe Salz scheint zu entstehen, wenn man die Säure mit einer gewöhnlichen Lösung von Kobaltchlorid behandelt.

Nickelsalze. Eine schwach ammoniakalische Lösung von schwefelsaurem Nickel giebt ein glänzend grünes Salz mit der Säure. — *Chlormangan* giebt ein gelbliches Salz. — *Essigsaures Chromoxyd* giebt ein grünes Salz.

Magnesiumsalze wurden erhalten, indem man die Säure mit einer ammoniakalischen Lösung von Magnesia erwärmte, und den Niederschlag erst mit ammoniakalischem, dann mit reinem Wasser auswusch. Das Product schien ein Gemisch von ein- und zweibasischem Salze zu sein.

Kohlensaures Kali wird von Pyrophosphotriamidsäure zersetzt. Es entsteht ein weisses *Kaliumsalz*, das beinahe unlöslich ist und von Säuren schnell zerlegt wird. Die Formel ist $P_2N_3H_6KaO_4$ (gef. P 28,87; Ka 18,17—17,95; ber. P 29,10; Ka 18,31). — Das *Ammoniaksalz* ist dem Kaliumsalze sehr ähnlich, ebenfalls nur spärlich löslich und bäckt zu kleinen weissen Klümpchen zusammen. Formel $P_2N_3H_6(NH_4)O_4$ (gef. P 32,61; N 28,90—29,34—28,90; ber. P 32,29; N 29,17).

Kocht man Pyrophosphotriamidsäure mit *Quecksilberoxyd*, so verliert letzteres seine Farbe, und es entsteht eine weisse in verdünnter Salpeter- oder Salzsäure unlösliche Verbindung. Man kann diese Verbindung auch so erhalten, dass man die Säure in einer Lösung von Quecksilbersublimat vertheilt, oder indem man eine etwas saure Lösung des Doppelsalzes von Quecksilberchlorid und Chlorammonium anwendet. Das Salz bildet ein schweres, weisses, körniges Pulver, das am Lichte gelblich und schliesslich dunkel wird. Iodkalium färbt es zuerst scharlachroth und zieht dann das Quecksilber aus. Die Analyse dieses Salzes wurde wie gewöhnlich ausgeführt, das Quecksilber als Schwefelquecksilber gewogen. Aus den analytischen Daten (gef. P 10,67; N 7,50; Hg 70,31—70,25—69,96—69,92; ber. P 10,86; N 7,35; Hg 70,05) berechnet sich die Formel eines vierbasischen Salzes $P_2N_3H_3Hg_4O_4$.

Mit einer starken wässrigen Lösung von Platinchlorid giebt die Pyrophosphotriamidsäure einen schweren gelben Niederschlag, der sich vollständig zersetzt, wenn er in Gegenwart von der in Freiheit gesetzten Säure ausgewaschen wird. Dagegen lässt er sich durch Alkohol auswaschen und ist dann auch durch Wasser nicht mehr zersetzbar. 0,097 Grm. Säure gaben 0,207 Grm. der Platinverbindung, woraus hervorgeht, dass zwei Aequivalente des zweiatomigen Metalls durch Vertretung von 4 Aequivalenten Wasserstoff in die Verbindung eingegangen sein müssen. Die Formel ist daher $P_2N_3H_3\overset{''}{P}t_2O_4$ (gef. Pt 54,1; ber. Pt 53,7). Ein Goldsalz konnte nicht erhalten werden.

Das Studium dieser Salze zeigt, dass die Elemente der Pyrophosphotriamidsäure einer anderen Anordnung als durch die Formel $P_2(NH_3)_3HO_4$ ausgedrückt wird, fähig sind. Man kann daher, um anzudeuten, dass 4 Aequivalente Wasserstoff den 3 übrigen gegenüber sich in einer besonderen Stellung befinden, die Formel der Säure auch folgendermaassen auffassen:

Pyrophosphotriamidsäure $P_2H_4\left\{\begin{matrix}(NH_3)_3\\O_4\end{matrix}\right\}$

Pyrophosphorsäure $P_2H_4\ O_7$

(*Journ. of the Chem. Soc. 2 Ser. Vol. IV. p. 1. January 1866.*)

Zur Chemie und Technik der Fette,

von Dr. P. Bolley.

Die älteren Arbeiten, namentlich die trefflichen Untersuchungen von Gottlieb (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 57. S. 33*) über die *Oelsäure* der nicht trocknenden Oele und Fette haben hinsichtlich der Zusammensetzung und der hauptsächlichsten Eigenschaften dieser Säure manchen Widerspruch, der sich in den Resultaten anderer Chemiker, namentlich Varrentrapp's (*Ebend. Bd. 35. S. 196*) und Bromeis's (*Ebend. Bd. 42. S. 55*) zeigte, zur Lösung gebracht. Es sind jedoch noch keine zuverlässigen Angaben über die Flüchtigkeit der Oelsäuren und die Producte der Destillation vorhanden, und was man darüber liest, ist sehr widerspruchsvoll. Der Verf. hat deshalb in Verbindung mit Borgmann aus Wiesbaden unternommen, die Frage der Flüchtigkeit oder Nichtdestillirbarkeit der Oelsäure durch Wiederaufnahme der Destillation derselben zur Entscheidung zu bringen. Es wurden zu diesem Zwecke mehrere Destillationsversuche mit Oelsäure ausgeführt.

Der erste Versuch wurde mit einer Oelsäure gemacht, welche aus roher käuflicher (aus Kalkverseifung hervorgegangener), durch Bindung an Blei, Ausziehung des Bleisalzes mit Aether, Abdampfen des Aethers und Zerlegung des Bleisalzes mit Chlorwasserstoff erhalten worden, daher spurweise mit den Oxydationsproducten gemischt war.

Bei diesem Destillationsversuche wurde die Erfahrung gemacht, dass auch bei sehr sorgfältig geführter Heizung der Retorte theils brennbare Gase und neben wenig saurem Destillationsproducte obenauf ein

öliges erhalten wurde, das schon weitgehende Zersetzung der Oelsäure verrieth. Die Flüssigkeit roch unangenehm brenzlich, war dunkelgelbgrün gefärbt und liess sich nur zum geringen Theile verseifen. Die erhaltene Seife wurde in Aether gelöst, die Lösung mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, das Bleisalz mit Salzsäure zerlegt und die ausgeschiedene ölige Flüssigkeit gewaschen und gesammelt. Dieselbe erstarrte bei + 7°. Des verseifbaren Theils in dem öligen Destillate war so wenig, dass von weiterer Untersuchung der fetten destillirten Säure abgesehen werden musste. Die wässrige Flüssigkeit reagirte sauer; durch Binden der Säure an Natron und Zerlegung des Salzes wurde eine geringe Menge einer dicklichen Flüssigkeit erhalten, welche nach Butter- und Essigsäure roch. Kurz, es war auf diesem Wege wenig Aussicht vorhanden zu klarer Einsicht in die Natur der Destillationsproducte zu gelangen; deshalb versuchte der Verf. die Destillation in einem Strome überhitzten Wasserdampfes.

Die dazu angewandte Oelsäure war theils aus dem krystallisirten Barytsalze nach der Methode von Gottlieb, theils nur aus dem Bleisalze dargestellt worden. Die verwendeten Säuren waren frei von festen fetten Säuren; sie waren schwach gelblich, rochen fettig, die aus dem Bleisalze dargestellte noch schwach ranzig. Bei der Destillation verhielten sich beide Säuren ganz gleich, d. h. es wurde in den Destillationsproducten kein Unterschied wahrgenommen.

Aus einer Glasretorte wurde Wasserdampf entwickelt, welcher durch ein etwa 3′ langes, mit Bimssteinstücken gefülltes, schmiedeeisernes, gegen die Retorte hin etwas geneigtes, in einem langen Rostfeuer liegendes Rohr strömte und von da in die Vorlage, welche die Oelsäure enthielt, gelangte. Die Vorlage wurde durch ein Sandbad erwärmt und die Temperatur konnte beliebig regulirt werden.

Die eine Portion Oelsäure wurde zwischen 300 und 320° destillirt. Der übergegangene wässrige Theil der Flüssigkeit war sauer und bestand zum Theil wenigstens aus den niedrigsten Gliedern der Reihe der einbasischen fetten Säuren; Butter- und Essigsäure liessen sich durch den Geruch erkennen. Die übergegangene ölige Flüssigkeit hatte einen von der Oelsäure abweichenden Geruch und wurde an einem kühlen Orte in einem nur theilweise damit gefüllten Glase sich selbst überlassen. Es schieden sich bald aus dieser Flüssigkeit feste, häutige Theile aus, welche sich an der Oberfläche zu bilden schienen; man vermuthete in ihnen ein Oxydationsproduct und glaubte die Bildung dieses Körpers durch einen Luftstrom befördern zu können; die Resultate fielen aber sämmtlich negativ aus und die auf diese Weise abgesonderte Substanz (später wurde die Absonderung dieses Körpers auch am Boden der Flüssigkeit beobachtet) war so gering, dass nur einige Reactionen und physikalische Eigenschaften festgestellt werden konnten.

Die Schmelzpunkte dieser festen Körper schwankten zwischen 30 und 97°. Bei einem Versuche der Verseifung blieb ein grosser Theil der am schwersten schmelzbaren Substanz unverseift. Die Masse bestand zum Theil aus festen Säuren, zum Theil aus neutralen

Kohlenwasserstoffen. Auch der übrig gebliebene flüssige ölige Theil war nur theilweise verseifbar, und bestand also grösstentheils aus Zersetzungsproducten der Oelsäure.

Es wurde nun eine Destillation bei 250° vorgenommen. Das flüssige Destillat war nicht nur farb- und geruchlos, sondern es schied sich auch bei längerem Stehen nicht das Geringste daraus ab; auch war es vollkommen verseifbar und die Seife löste sich in überschüssiger Kalihydratlösung vollkommen zu einer Gallerte. Mit salpetriger Säure behandelt, lieferte es Elaidinsäure bei 45° schmelzend. Auf 4° abgekühlt, erstarrte das ölige Destillat, schmolz aber bei 14° wieder.

Der Verf. analysirte das aus dem Kalisalze durch Fällung mit Chlorbarium dargestellte Barytsalz und fand in 1,3070 Grm. ölsaurem Baryt 0,3668 Grm. $BaOCO_2$ = 19,51 p. c. Ba. 0,1955 Grm. bei 100° getrocknetes Barytsalz lieferten bei der Verbrennung 0,433 Grm. CO_2, und mit Hinzurechnung der an den zurückbleibenden BaO, CO_2 gebundenen = 0,445 CO_2 und 0,1706 HO.

Es wurde nach diesem gefunden C = 61,95, H = 9,6, Ba = 19,55, O = 8,94. Die Formel $C_{36}H_{33}BaO_4$ verlangt 61,8 C, 9,44 H, 19,6 Ba und 9,15 O.

Die Identität des Destillats und der Oelsäure unterliegt darnach keinem Zweifel.

Die auf diese Weise durch Destillation gewonnene Oelsäure verändert sich nach dem Verf. nicht, oder nur äusserst langsam bei Berührung mit Sauerstoff. Ein oft geöffnetes, damit halbgefülltes Glas enthielt nach Wochen noch diese Säure geruch- und farblos. Der Verf. glaubt daher, dass die Veränderlichkeit der nicht destillirten Oelsäure von geringen Spuren fremder Körper, die ihr beigemengt sind, herkomme.

Aus der Untersuchung geht daher hervor:

1. dass die Oelsäure im Wasserdampfstrome von 250° unzersetzt überdestillirt;

2. dass die Bildung fester, saurer und neutraler Körper in der destillirten Säure nur dann stattfindet, wenn die Destillation bei höherer Temperatur als bei 250° vollzogen wurde.

Diesen Untersuchungen zufolge würden demnach die Angaben von Varrentrapp, „dass das condensirbare Destillat der Oelsäure bei Weitem der grössten Menge nach aus einem Kohlenwasserstoff, aus etwas mit überdestillirter unzersetzter Oelsäure und aus der krystallinischen Substanz der Fettsäure (Sebacylsäure) besteht," sowie die von Bromeis, „dass die aus Butter dargestellte Oelsäure bei ungewöhnlich niedriger Temperatur, aber vollkommen zersetzt, übergehe," und endlich die Angaben noch anderer Chemiker, wie die von Stas (*Centralbl. 1865. S. 284*), „dass die Oelsäure und wahrscheinlich auch die Stearinsäure nicht ohne tiefergehende Zersetzung destillirbar sei," fallen müssen.

Der Verf. knüpft an die vorstehenden Untersuchungen noch mehrere praktische Folgerungen:

1. die käufliche, durch sogenannte saure Verseifung gewonnene

Oelsäure wird zur Darstellung von den Seifensiedern ganz verworfen, und ist desshalb weit billiger, als die durch Kalkverseifung bei der Stearinsäure-Fabrication erhaltene.

Der Misscredit verschiedener Oelsäuren lässt sich nach des Verf. Meinung gewiss nur auf den Gehalt dieser an Zersetzungsproducten zurückführen, da die bei 250° destillirte Oelsäure zu Bemängelungen, wie sie von Stas (*Centralbl. 1865. S. 287*) und Anderen angeführt sind, nicht Anlass geben können.

Es würde sich nur fragen, ob Dampfstrom und eine Temperatur von 250° hinreichen, die schon durch Schwefelsäure ausgeschiedenen fetten Säuren sämmtlich zu verflüchtigen, d. h. ob Stearin- und Palmitinsäure nicht eine höhere, die Zersetzung der Oelsäure bedingende Temperatur bedürfen. Fraglich bleibt ferner, ob die durch Schwefelsäure von Glycerin getrennte Oelsäure nicht schon verändert wurde, so dass sie sich anders verhält, als die durch basische Verseifung gewonnene.

2. Es wird bei der Stearinsäure-Fabrication der Hauptvorzug des Destillationsverfahrens vor der Kalkverseifung in der Vermehrung der starren fetten Säuren und entsprechender Verminderung der flüssigen gesucht. Wie ist diese Annahme mit den bisher gemachten exacteren Erfahrungen in Einklang zu bringen, oder woher mag sie überhaupt kommen?

Schon Varrentrapp machte 1840 darauf aufmerksam, dass die starren Säuren nach der Kalkverseifung stets zu einem gewissen Theile in der flüssigen Oelsäure gelöst bleiben, während sie aus dem Destillate, worin ein grosser Theil der Oelsäure zersetzt ist, sich vollkommen ausscheiden. Es ist dies zwar mit im Spiele, aber jedenfalls nicht die einzige Ursache der Vermehrung der festen Säuren. Es kann nach dem Verf. angenommen werden, dass die Erscheinung der Ausscheidung starrer Körper im verstärkten Maasse eintritt, wenn bei noch höherer Temperatur als 300—320°, die der Verf. anwandte, destillirt wird. Der Verf. meint, dass namentlich auch die bei der Destillation erhaltenen unverseifbaren festen Fette und Kohlenwasserstoffe Einiges zur Vermehrung der Ausbeute an festen Fetten beitragen. Da, wie Gottlieb nachgewiesen hat, sich in den destillirten Fetten Caprinsäure findet, so scheint dem Verf. das Verlangen von Stas nach Aufklärung der Erscheinung, dass in destillirten Fetten Säuren vom Schmelzpunkt 28—30° vorkommen, erledigt. (*Journ. f. prakt. Chemie Bd. 97. S. 159.*)

Neue Synthese des Acetons,

von Ed. Linnemann.

In der Absicht künstliches Glycerin darzustellen, liess der Verf. auf einfach gechlortes und einfach gebromtes Propylen Unterchlorigsäurehydrat einwirken, da es denkbar war, bei jenen Substitutionsproducten die schöne Reaction von Carius verallgemeinert zu finden und durch Addition von Unterchlorigsäurehydrat Derivate des Gly

rins zu erzielen. Allein diese Vermuthung bestätigte sich nicht; an der Stelle von Abkömmlingen des Glycerins wurden solche des Acetons erhalten.

Beim Zusammentreffen von Monobrompropylen mit Unterchlorigsäure und Quecksilberoxyd verschwindet beim Schütteln sehr rasch und unter Erwärmen der Geruch nach Unterchlorigsäure, indem sich auch sogleich ein heftig zu Thränen reizender, stechend riechender Körper bildet. Das zu diesem Versuche angewandte Monobrompropylen war aus reinem Propylenbromid (Siedep. 140°5 und spec. Gew. bei + 17° = 1,943) dargestellt. Hierbei gewann der Verf. die Ueberzeugung, dass es bei Darstellung grösserer Mengen von Monobrompropylen doch vortheilhafter ist, das Propylenbromid nach Reynold's Vorschlag mittelst alkoholischer Kalilösung zu zerlegen, anstatt mit fein gepulvertem Aetzkali, wie es der Verf. früher vorgeschlagen hat. Das reine Monobrompropylen siedet bei + 56,5° und zeigt bei 19° ein spec. Gew. von 1,408.

Das Product der Einwirkung von Monobrompropylen auf Unterchlorigsäure und Quecksilberoxyd (150 Grm. mit Chlor gesättigtes Wasser, Rauminhalt der Gefässe 500 C.-C., 10 Grm. HgO, 2,5 Grm. C_3H_5Br) wurde durch Destillation des Ganzen, ohne das gebildete Quecksilberoxychlorid von der Flüssigkeit zu trennen, im Destillate erhalten. Dieses, etwa der 20. Theil der ursprünglichen Flüssigkeitsmenge, wurde mit Kochsalz gesättigt und abdestillirt, so lange noch neben Wasser Oel mit überging. Dieses Oel enthielt neben etwas unzersetztem Monobrompropylen zwei neue Substanzen, von welchen die eine durch Destillation rein erhalten wurde. Sie war nichts Anderes als Monochloraceton, dessen Bildung durch folgende Gleichung ausgedrückt wird: $C_3H_5Br + HgClO = HgBr + C_3H_5ClO$.

Das so erhaltene *Monochloraceton* zeigte sich vollkommen identisch mit dem aus Aceton früher erhaltenen. Siedepunkt 118—120° spec. Gew. bei + 16° = 1,18. Beim Behandeln mit Zink und Salzsäure ging es in gewöhnliches Aceton über. Eine Chlorbestimmung ergab 38,22 p. c. Chlor. Berechnet 38,37 p. c.

Die andere neben Monochloraceton sich bildende Substanz hat der Verf. nicht rein dargestellt. Sie bildet eine zwischen 170—180° unter theilweiser Zersetzung siedende dickliche Flüssigkeit, die noch Monochloraceton enthielt. Vielleicht ist die Formel dieser nicht näher untersuchten Substanz $C_3H_4Br_2$, jedenfalls enthält dieselbe mehr Brom als das ursprüngliche Monobrompropylen, aus welchem sie sich bildete.

Monochlorpropylen wird ebenso leicht wie Monobrompropylen von unterchlorigsaurem Quecksilberoxyd in Monochloraceton umgewandelt. Das angewandte Monochlorpropylen war freilich selbst aus Aceton erhalten, da aber ein solches mit dem aus Propylen gewonnenen C_3H_5Cl identisch ist, so darf die Umwandlung desselben in Aceton dennoch als eine Synthese des Acetons aus Propylen betrachtet wer-

Die Reindarstellung des C_3H_5Cl aus Aceton gelingt nur unter 'eren Vorsichtsmassregeln. Sehr langsame mehrmalige Destilus einem Wasserbade, dessen Temperatur 38—40° beträgt, ein

sehr langer Weg, den die Dämpfe vor ihrer Verdichtung zurückzulegen haben und eine vollständige Condensation ermöglichten die vollständige Trennung des Monochlorpropylens und des Methylchloracetols. Die geringsten Mengen des letzteren lassen das Monochlorpropylen bei rascher Destillation zwischen 30—40° übergehen. Beiläufig fügt hier der Verf. hinzu, dass er FRIEDEL's Angaben über das Methylchloracetol bestätigt gefunden habe. Diese Substanz siedet bei 69° und besitzt bei + 16° ein spec. Gew. von 1,06. Es wird von Chlor leicht angegriffen. Für das mit dem Propylenchlorid isomere Methylchloracetol existirt auch ein entsprechendes Methylbromacetol, gerade so, wie jenes aus PBr_5 und Aceton zu erhalten. Das Auftreten von Monobrompropylen konnte hierbei jedoch nicht beobachtet werden. Das Methylbromacetol, bis jetzt noch nicht ganz rein erhalten, siedet bei 115—118° und zeigt ein spec. Gew. von 1,39. Die Analyse ergab 77 p. c. Brom, die Rechnung verlangt 79 p. c.

Das reine Monochlorpropylen siedet unter 0,738 Meter Quecksilberdruck bei + 23°, sein spec. Gew. ist bei + 9° 0,918. Das daraus als alleiniges Product erhaltene Monochloraceton siedet bei 119° und hat ein spec. Gew. = 1,19.

Schliesslich ist es dem Verf. gelungen, das Monochlor- und Monobrompropylen unmittelbar in Aceton überzuführen, indem er diese Körper mehrere Tage lang mit essigsaurem Quecksilberoxyd und Eisessig auf 100° erhitzte. Diese Bildung findet nach folgender Gleichung statt: $C_3H_5Br + C_2H_3HgO_2 + H_2O = HgBr + C_2H_4O_2 + C_3H_6O$. Das erhaltene Aceton war in allen Stücken mit dem gewöhnlichen, auf anderem Wege erhaltenen identisch.

Die hier beschriebenen Versuche stellen ein wichtiges Argument für die Verschiedenheit der ersten Substitutionsproducte des Propylens mit den entsprechenden isomeren Allylderivaten auf, sie zeigen eine einfache Synthese des Acetons aus Propylengas und dürften, in entsprechender Weise auf die Homologen des Monobrompropylens ausgedehnt, zu nicht unwichtigen Thatsachen führen. (*Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 138. S. 122. April 1866.*)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

ANZEIGER.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Anzeige über Apothekeneinrichtungen.

Um den Herren Pharmaceuten der Zollvereinsstaaten, welche Apotheken neu einrichten oder schon bestehende renoviren wollen, den Bezug von hier aus (bis zum Anschluss) zu erleichtern, bin ich bereit, bei vollständigen Einrichtungen in Glas-, Porcellan- und Holzgefässen die Versteuerung selbst zu übernehmen, und zwar gegen Vergütung von 2 Ngr. = 10 Kr. ö. W. per Stück Glasgefäss; $2\frac{1}{2}$ Ngr. = $12\frac{1}{2}$ Kr. ö. W. per Stück Porcellanbüchse und $\frac{1}{4}$ Ngr. = $1\frac{1}{2}$ Kr. ö. W. per Stück Holzbüch

nebst der frachtfreien Lieferung zu Wasser nach: Altona, Berlin, Dessau, Dresden, Hamburg, Harburg, Kiel, Lauenburg, Leipzig, Lübeck, Lüneburg, Magdeburg, Riesa, Schwerin, Stettin, Torgau, Wismar, Wittenberge.

Hiernach kann sich ein Jeder der P. P. Herren Apotheker eine sichere Berechnung machen und versichert sein, nicht nur eine durchaus gleichförmige und correcte Schrift auf allen Standgefässen zu finden, sondern man wird auch gegen andere Bezugsquellen bei Glas- wenigstens ein Drittheil, bei Porcellan- und Holzbüchsen ein Fünftheil an Anschaffungskosten ersparen.

Der Ruf, den das böhmische bleifreie Glas besitzt, und die bedeutende Erweiterung meines, von meinem Vater unter der Firma **Wenzel Batka** zuerst in's Leben gerufenen Apothekeneinrichtungsgeschäfte, gewähren mir die Beruhigung, in Bezug der Billigkeit, geschmackvollen Ausstattung, Solidität und Einfachheit, sowie der schnellen Ausführung jeder billigen Anforderung gerecht werden zu können. Vollständige Prospecte über Apothekeneinrichtungen und chemische Geräthschaften werden auf Verlangen gratis per Kreuzband versendet.

Franz Batka in Prag, Böhmen.

In Verbindung mit Herrn DUNOD, dem Verleger des Originalwerkes, erschien soeben in unserem Verlage:

HANDBUCH
DER
ANALYTISCHEN MINERALCHEMIE.

Zum praktischen Gebrauche
insbesondere
bei technischen und mineralogisch-chemischen Untersuchungen.
Von
L. E. RIVOT.

Uebertragen und mit Anmerkungen versehen
von
Dr. Adolf Remelé.

Zweiten Bandes erste Lieferung:
Alkalimetalle und Erdalkalimetalle. 28 Bogen gr. 8vo. Rthlr. 2.—

Der früher erschienene erste Band enthält:
Die Metalloide. 47 Bogen gr. 8vo. Rthlr. 4.—

In dieser Abtheilung des von den bedeutendsten Fachmännern günstig beurtheilten und als Bedürfniss anerkannten Werkes hat Herr Dr. REMELÉ, nachdem eigene Untersuchungen ihn leider eine Zeitlang an der Fortsetzung der Arbeit verhindert hatten, das Möglichste gethan, um den neueren, zumal den deutschen Forschungen Rechnung zu tragen. Ausser mehrfachen Verbesserungen hat derselbe zahlreiche wichtige Zusätze gemacht, so dass die vorliegende Lieferung fast um die Hälfte die Ausdehnung der nämlichen Partie des Originals übersteigt. Die Schlusslieferung des zweiten Bandes befindet sich unter der Presse und wird baldigst erscheinen; der dritte und der vierte Band, welche die Erzmetalle behandeln und auf Bergfach und Hüttenkunde ganz besonders Rücksicht nehmen, werden ohne die geringste Unterbrechung des Druckes nachfolgen. Der zweite Band wird etwa 55, der dritte über 50; der vierte und letzte über 70 Bogen umfassen, ohne dass bei diesem, über die Angaben der ersten Ankündigung weit hinausgehenden Umfang eine Preiserhöhung eintritt.

LEIPZIG, im Mai 1866.

Giesecke & Devrient.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 23. Neue Folge. 11. Jahrg. 6. Juni 1866.

Inhalt. Neue Bildungsweise des Dioxymethylens, von W. Heintz. — Ueber die Nichtidentität des Chlortoluols mit dem Chlorbenzyl, von Beilstein und Geitner. — Ueber Morindin und Morindon; ein Beitrag zur näheren Kenntniss derselben, von W. Stein. — Ueber Hydrocyan-Rosanilin, von Hugo Müller. — Ueber eine Doppelverbindung von Kaliumferrocyanid mit Kalium- und Natriumnitrat, von G. A. Martius. — Notiz über die Auffindung von sehr kleinen Mengen Kupfer in thierischen Theilen, von W. Lossen. — Ueber den Process der Schwefelsäurebildung, von Dr. Rud. Weber. — Ueber Desinfection, als Maassregel gegen Ausbreitung der Cholera, von Dr. Max v. Pettenkofer. — Ueber den Herapathit, von R. Hauers. — Ueber das Vorkommen des Vanadiums in dem Aetznatron des Handels, von A. Baumgarten. — Litterarische Neuigkeiten.

Neue Bildungsweise des Dioxymethylens,

von W. Heintz.

Das von Butlerow auf verschiedene Weise erhaltene Dioxymethylen (vergl. *Centralbl. 1859. S. 876*) ist seitdem bei anderen Zersetzungsprocessen und von dem Verf. als Zersetzungsproduct der Aethoxacetsäure (*Centralbl. 1861. S. 739*) aufgefunden worden. Ausserdem ist ferner ebenfalls von dem Verf. die Beobachtung mitgetheilt worden, dass bei Erhitzung der Triglykolamidsäure mit Schwefelsäurehydrat sich ein sehr heftig riechender Dampf entwickelt, der sich theilweise zu einem festen weissen Sublimat verdichtet, das alle Eigenschaften des Dioxymethylens besitzt.

Die Bildung des letzteren Körpers aus diesen zwei Glykolylverbindungen von sehr verschiedener Natur führte den Verf. auf die Meinung, dass vielleicht alle Glykolylverbindungen unter günstigen Umständen das Dioxymethylen liefern könnten. Zur Prüfung dieser Vermuthung unterwarf der Verf. glykolsäuren und diglykolsauren Kalk, oder glykolsaures Kupfer der Einwirkung der Schwefelsäure, indem er ganz einfach in einem Reagirglase erhitzte, und fand, dass die genannten Salze in der That unter diesen Umständen den stark reizenden Geruch

des Dioxymethylens entwickeln und ein festes weisses Sublimat bilden können.

Um diese Methode zur Darstellung des Dioxymethylens anzuwenden, muss man vorher bei 100° getrockneten glykolsauren oder diglykolsauren Kalk mit etwa dem 6—8fachen Gewichte Schwefelsäurehydrat bei 170—180° so lange erhitzen, bis die ersten Spuren auch eines flüssigen Destillats bemerklich werden. Man darf nicht zu lange erhitzen, weil sich sonst im Destillate so viel Schwefelsäure findet, dass das Dioxymethylen davon gelöst wird. Erhitzt man diese Lösung auf 150°, so sublimirt zwar Dioxymethylen, aber nur in sehr geringer Menge, weil die Schwefelsäure zersetzend auf dasselbe einwirkt. Dies ergiebt sich namentlich daraus, dass die hierbei zurückbleibende Säure sich schwarz färbt.

Da diese Schwärzung auch bei der Darstellung selbst unter gleichzeitiger Entwickelung von schwefliger Säure eintritt, so versuchte der Verf. die oxydirende Schwefelsäure durch eine andere wasseranziehende, aber nicht oxydirend wirkende Säure, die Phosphorsäure, zu ersetzen, in der Hoffnung, dadurch die Ausbeute an Dioxymethylen zu erhöhen. Zu diesem Zwecke wurde Phosphorsäure, die bis zum Kochpunkte von 200—210° eingedickt worden war, mit glykolsaurem oder diglykolsaurem Kalke erhitzt. Indess entsprach der Erfolg nicht den Erwartungen, da die Menge des sich bildenden Dioxymethylens eine nur sehr geringe war.

Auch bei Anwendung von Schwefelsäure entspricht jedoch die Ausbeute durchaus nicht der theoretisch berechneten Menge, sondern im günstigsten Falle nur dem vierten Theile davon. Nach den beiden Gleichungen, nach denen sich glykolsaure und diglykolsaure Kalkerde mit Schwefelsäure zersetzen können:

1. $C_4H_6CaO_6 + 3SH_2O_4 = 2CO + 2SH_4O_5 + SCaO_4 + C_2H_4O_2$
2. $C_4H_4CaO_5 + 2SH_2O_4 = 2CO + SH_4O_5 + SCaO_4 + C_2H_4O_2$

müsste man aus dem bei 190° getrockneten glykolsauren Kalke 31,6 p. c., und aus dem ebenso getrockneten diglykolsauren Kalke 34,9 p. c. Dioxymethylen gewinnen. Jedoch betrug im günstigsten Falle die Ausbeute bei Anwendung des glykolsauren Kalks nur 6, und mittels des diglykolsauren Kalks 8,2 p. c.

Das in den erwähnten Gleichungen aufgeführte Kohlenoxyd liess sich thatsächlich nachweisen. Es entwickelt sich nämlich bei der Reaction eine reichliche Menge eines mit blauer Flamme brennenden und dabei in Kohlensäure übergehenden Gases.

Um die angeführte möglichst günstige Ausbeute an Dioxymethylen zu erhalten, verfährt man folgendermaassen: In einer geräumigen tubulirten Retorte wird der glykolsaure oder diglykolsaure Kalk, der vorher bei 190° anhaltend getrocknet worden ist, mit dem 6—8fachen Gewichte englischer Schwefelsäure übergossen und bei gelinder Wärme unter Umschütteln die Umsetzung des glykolsauren Kalks in Glykolsäurehydrat und schwefelsauren Kalk vollendet. In dem Tubulus wird darauf ein in die Mischung tauchendes Thermometer befestigt, und der

weite Hals der Retorte durch einen Kork mit einer Vorlage luftdicht verbunden, deren andere Oeffnung ebenfalls ein weites Rohr trägt, das im Bauche eines Kolbens mündet. Ueber das Thermometer zieht man ein Papier, welches man so zusammenlegt, dass es die Retorte rauchmantelartig umgiebt, um auch dem oberen Theile der Retorte etwas Wärme mitzutheilen und dadurch zu verhindern, dass sich das Dioxymethylen schon in diesem Theile der Retorte absetzen könne. Man erhitzt nun die Mischung ziemlich rasch bis auf 170—180°, damit das entstandene Dioxymethylen möglichst rasch der Einwirkung der zersetzend wirkenden Schwefelsäure entzogen werde, wobei man jedoch andererseits auch eine allzurasche Erhitzung vermeiden muss, weil sonst das sich massenhaft entwickelnde Kohlenoxydgas auch Dioxymethylen in reichlicher Menge mit fortreissen könnte. Man muss die Erhitzung so leiten, dass sich in dem vorgelegten Kolben nur Spuren davon absetzen. Sobald man in dem Halse der Retorte die ersten Spuren einer Flüssigkeit bemerkt, unterbricht man den Process, sammelt von dem Sublimate möglichst viel durch Herausschaben und reibt endlich den Retortenhals mit einer kleinen Menge durchgeglühten Asbests vollkommen aus. Das, was aus dem Glasrohre und der Vorlage durch Abkratzen nicht direct gesammelt werden kann, wird durch Schütteln mit Wasser und einer kleinen Menge geglühten Sandes herausgespült, und die ganze Masse der Substanz zerrieben und mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen. Endlich wird die über Schwefelsäure vollkommen getrocknete Substanz in einem trockenen Glasrohre bei 150° sublimirt.

Diese Methode empfiehlt sich trotz der geringen Ausbeute besonders deshalb, weil die zu verwendenden Materialien ziemlich leicht und billig zu beschaffen sind. Man kann Monochloressigsäure durch Kochen mit Aetzkalk in Chlorcalcium, glykolsauren und diglykolsauren Kalk überführen, aus dem Gemische möglichst viel von den letzteren Salzen herauskrystallisiren lassen, die dann eingedampfte Mutterlauge mit Alkohol fällen, und das Filtrat nach der Verdampfung bis auf ein kleines Volumen noch einmal ebenso behandeln. Die ausgepressten Niederschläge werden dann mit den ebenfalls ausgepressten, schon aus der wässrigen Lösung abgeschiedenen Salzen vereinigt und so oft umkrystallisirt, bis in dem ausgepressten Kalksalze kein Chlor mehr zu entdecken ist. Das so erhaltene Gemisch von glykolsaurem und diglykolsaurem Kalke kann, bei 190° getrocknet, unmittelbar der Zersetzung durch Schwefelsäure unterworfen werden.

Die Analyse des auf diese Weise dargestellten Dioxymethylens ergab: 1. durch Schwefelsäure dargestelltes Dioxymethylen: 39,24 C, 6,92 H, 53,84 O. 2. Durch Phosphorsäure dargestellt: 39,45 C, 6,83 H, 53,72 O. Berechnet nach der Formel $C_2H_4O_2$: 40,00 C, 6,67 H, 53,33 O. (*Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 138. Heft 1. S. 40.*

Ueber die Nichtidentität des Chlortoluols mit dem Chlorbenzyl,

von BEILSTEIN und P. GEITNER.

Nach CANNIZZARO ist bekanntlich das einfach gechlorte Toluol C_7H_7Cl identisch mit der Chlorverbindung des Benzylalkohols C_7H_7Cl (Chlorbenzyl), eine Angabe, die die Verf. wiederholt zu bestätigen Gelegenheit fanden. Indess erhielt P. GEITNER bei der Darstellung von Chlortoluol vor einiger Zeit ein Präparat, das erheblich niedriger siedete, als CANNIZZARO es angiebt, und sich auch durch seine Indifferenz gegen Reagentien von dem Chlortoluol CANNIZZARO's verschieden zeigte. Durch ein eingehendes Studium haben nun die Verff. sehr bald gefunden, dass bei der Einwirkung von Chlor auf Toluol je nach Umständen zwei isomere, in ihren Eigenschaften total verschiedene Verbindungen C_7H_7Cl gebildet werden, deren eine, bei 176° siedend, alle von CANNIZZARO für Chlortoluol angegebenen Eigenschaften besitzt, während die andere, bei 157—158° siedend, gegen Reagentien dieselbe Indifferenz zeigt, wie die gechlorten Derivate des Benzols oder Xylols. Da Toluol Methylbenzol ist, so ist diese Isomerie leicht zu erklären. Vertritt das Chlor Wasserstoff im Methyl $C_6H_5(CH_2Cl)$, so ist es in derselben Stellung, wie im Chlormethyl und daher leicht des Austausches fähig. Vertritt es dagegen Wasserstoff im Benzol, so erhält man eine Verbindung, in welcher das Chlor mit derselben Kraft, wie im gechlorten Benzol, gebunden ist, und die daher vollkommen neutral ist. Man hat also:

$C_6H_5(CH_3)$	$C_6H_5(CH_2Cl)$	$C_6H_4Cl(CH_3)$
Toluol	Chlorbenzyl	Chlortoluol

Welche von beiden Verbindungen sich bildet, hängt von Nebenumständen ab. Leitet man Chlor in siedendes Toluol, so bildet sich nur Chlorbenzyl. Da aber beim Einleiten von Chlor in Toluol letzteres immer sich stark erhitzt, so hängt es ganz von dessen Menge, der Temperatur des Chlorstroms und dem rascheren oder langsameren Gange desselben ab, ob man Chlortoluol oder Chlorbenzyl erhält. Fügt man nach H. MÜLLER dem Toluol etwas Iod zu, so bildet sich selbst in der Siedehitze nur Chlortoluol.

Da nach DAMMANN bei der Oxydation des Nitrotoluols mit Chromsäure Nitrodracylsäure gebildet wird, so liess sich erwarten, dass Chlortoluol Chlordracylsäure liefern würde. In der That haben Versuche GEITNER's bewiesen, dass die Reaction in diesem Sinne verläuft, während Chlorbenzyl beim Behandeln mit Chromsäure sich leicht in Benzoësäure verwandelt.

Die Bildung dieser so total verschiedenen Körper, je nach der Stellung, welche das Chlor im Toluol einnimmt, lässt die Bildung dreier verschiedener Dichlortoluole $C_7H_6Cl_2$ voraussehen, deren Isomerie durch folgende Formeln erläutert werden kann:

$C_6H_3Cl_2(CH_3)$	$C_6H_4Cl(CH_2Cl)$	$C_6H_5(CHCl_2)$
Dichlortoluol	Gechlortes Chlorbenzyl	Bittermandelölchlorid.

Die Eigenschaften dieser Körper lassen sich voraussehen. Das Dichlortolnol wird ein vollkommen indifferenter Körper sein, entsprechend dem Dichlorbenzol oder Dichlorxylol. Das gechlorte Chlorbenzyl wird bei der Einwirkung von Kaliumsalzen etc. leicht ein Atom Chlor austauschen, während bei den entsprechenden Reactionen des Bittermandelölchlorides sofort beide Chloratome austreten. Das eigentliche Dichlortoluol ist noch zu entdecken, da das, was man bisher so nannte, offenbar zum grössten Theile aus gechlortem Chlorbenzyl bestand, woraus sich die Verschiedenheiten erklären, die NAQUET, CAHOURS und BEILSTEIN im Verhalten des Dichlortoluols beobachtet haben.

(*Zeitschrift f. Chem. Neue Folge. Bd. 2. Heft 1. S. 17.*)

Ueber Morindin und Morindon; ein Beitrag zur näheren Kenntniss derselben,

von W. STEIN.

Das *Morindin*, der gelbe Farbstoff aus der Wurzelrinde von *Morinda citrifolia* wurde zuerst von ANDERSON dargestellt; aus diesem Farbstoffe erhielt derselbe durch Sublimation das *Morindon*, wobei ANDERSON die Vermuthung aussprach, dass auch concentrirte Schwefelsäure das Morindin in Morindon zu verwandeln im Stande sei.

Der Verf. hat nun gleichfalls aus der Wurzelrinde von *Morinda citrifolia*, indem er dieselbe mit kochendem Weingeiste auszog, die erhaltene Lösung mit Bleiessig und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff versetzte, durch Abdestilliren des Alkohols Morindin erhalten, welches er durch mehrmalige Wiederholung der angeführten Behandlung und durch öfteres Umkrystallisiren reinigte. Das auf diese Weise erhaltene Präparat wurde so lange mit Aether ausgezogen, als dieser noch etwas löste, und dadurch ein Morindin erhalten, welches alle wesentlichen Eigenschaften des Anderson'schen besass. In Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform ist es bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie unlöslich. Alkalische Kupferlösung wird durch Morindin nicht reducirt. Die kochend gesättigten wässrigen Lösungen waren braunroth gefärbt und setzten beim Erkalten einen Theil des Gelösten in amorphem, gallertartigem Zustande von braunrother Farbe ab. Der Verf. erhielt, obgleich er vielfach wiederholte Reinigungsoperationen mit dem Präparate vornahm, bei der damit ausgeführten Analyse keine übereinstimmenden Resultate, und fand, dass durch öfteres Umkrystallisiren neben dem Morindin ein an Sauerstoff reicherer Körper (ein Oxydationsproduct) vorhanden war, über dessen Natur er wegen Mangel an Material noch nicht ins Klare kommen konnte.

Die Wasserbestimmung erwies sich beim Morindin wegen seiner bedeutenden Hygroskopicität besonders schwierig. Verschiedene, auf eine von der gewöhnlichen Art der Wasserbestimmung etwas abweichende Methode, vorgenommene Bestimmungen des Wassergeh[illegible] lieferten die Zahlen: 5,4 — 4,4 — 4,0 — 2,5 — 2,3 — 2,[illegible]

Die letzteren Bestimmungen waren mit einer lange Zeit über Schwefelsäure aufbewahrten Substanz ausgeführt, und es scheint, als ob das Morindin einen Theil seines Krystallwassers über Schwefelsäure abgäbe.

Der Verf. lässt dahingestellt, ob dieses als ein Unterschied von Ruberythrinsäure anzusehen ist und bemerkt, dass sich das Morindin positiv nur durch seine Löslichkeit in Aether von der Ruberythrinsäure unterscheide. Das vom Verf. dargestellte Morindin hält derselbe nicht für identisch mit Ruberythrinsäure, es steht der letzteren nur sehr nahe, insbesondere auch dadurch, dass es ein Glykosid ist.

Es wird nicht blos durch trockene Erhitzung, sondern auch in weingeistiger und wässriger Lösung durch Salzsäure und Schwefelsäure gespalten. Der entstehende Spaltungskörper ist unkrystallisirbar, reducirt alkalische Kupferlösung und erleidet schon bei 100° eine Zersetzung unter Bräunung.

Das Morindon hat der Verf. auf trockenem und nassem Wege dargestellt. Auf trockenem Wege zeigte sich bei 155°, noch lange ehe das Morindin schmolz, ein schwaches Sublimat; bei 230° hatte sich davon so viel angesammelt, dass es krystallinisch erschien; eine Schmelzung des Morindins trat von 245° an ein. Die Menge des erhaltenen Morindons betrug 45,39 p. c. vom Gewichte des wasserfreien Morindins.

Auf nassem Wege stellte Verf. das Morindon dar durch mehrstündiges Kochen des Morindins mit Wasser und Weingeist zu etwa gleichen Volumen unter Zusatz von Salzsäure, bis eine Probe, mit dem 20fachen Volumen Aether geschüttelt, nach einigem Stehen Nichts ausschied. Beim Erkalten der dunkelgelbrothen Flüssigkeit scheidet sich der grössere Theil des Morindons mit lebhaft rothgelber Farbe aus. Die Ausbeute betrug in diesem Falle 51,23 p. c. des wasserfreien Morindins. Bei der Reinigung des auf diese Weise erhaltenen Morindons, als des durch Sublimation gewonnenen, zeigten sich Erscheinungen, welche auf ein Gemenge mehrerer Körper hinwiesen. Der Verf. erwähnt die Eigenschaften des durch vielfaches Umkrystallisiren gereinigten Productes und bestätigt im Wesentlichen die von Anderson schon angegebenen Eigenschaften. Die Färbung des Morindons mit Schwefelsäure ist am meisten charakteristisch; die Farbe erscheint zuerst indigblau, nach kurzem Stehen zeigt sich um dieses Blau ein schöner Ring von Zinnoberfarbe, die in der Nähe des Blau in Rosa und Carmoisin übergeht, nach mehreren Stunden wird die ganze Flüssigkeit purpurroth, zuletzt schmutzig gelbroth. Die gelbrothe Lösung wird auf Zusatz von Natronlauge noch dunkelviolet gefärbt. Das Morindon scheint also nicht zerstört, sondern nur in eine andere Verbindung mit Schwefelsäure eingegangen zu sein. Das Alizarin löst sich in Schwefelsäure mit Purpurfarbe, durch Eisenchlorid wird eine Alizarinlösung rothbraun gefärbt, während eine alkoholische Morindonlösung durch dasselbe Reagens schwarzgrün gefärbt wird. Bei Behandlung des Alizarins mit Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke hinterbleibt nach dem Verdunsten der Säure ein Rückstand, welcher bei der Sublimation *Phtalsäure* liefert. Das Morindon, ebenso behandelt, liefert ein krystal-

linisches Sublimat, welches sich bei näherer Prüfung als *Oxalsäure* erwies. Der Verf. schliesst hieraus, dass das Morindon nicht identisch mit Alizarin ist, obgleich es ihm in seinen Eigenschaften sehr nahe steht. Die grosse Aehnlichkeit lässt nicht unmöglich erscheinen, dass neben Morindon Alizarin auftreten kann, und STENHOUSE und STOKES Alizarin wirklich vor sich gehabt haben. Optische Prüfungen, welche der Verf. am Steinheil'schen Spectroskop mit alkoholischen und ätherischen Lösungen, sowie mit Lösungen von Alizarin und Morindon in einem Gemische von kohlensaurem und Aetznatron ausführte, gaben folgende Resultate:

1. *Alkoholische Lösung:* Morindon absorbirte Violet, Blau und Grün bis nahe zur Frauenhofer'schen Linie b. Alizarin dagegen absorbirte bis über die Linie E hinaus.

2. *Aetherische Lösung*: verhielt sich ebenso; auch bei Verdünnung der Lösungen trat keine wesentliche Aenderung ein.

3. *Natronlösungen:* Alizarin zeigt Absorptionsstreifen bei B in Roth und bei E in Grün; Morindon zeigt dieselben Absorptionsstreifen an denselben Stellen; beim Verdünnen der Lösung verschwinden sie.

Die Analyse eines aus 80procentigem Weingeiste auskrystallisirten Morindons ergab: 75,780 und 75,101 C, 3,293 und 3,157 H. Diese Zahlen weichen allerdings von denen ANDERSON's bedeutend ab. Da dieser jedoch mit zu geringen Mengen Substanz gearbeitet zu haben scheint, um eine Reinigung des Materials durch fractionirte Krystallisation vorzunehmen, so erklärt sich die Verschiedenheit der Zahlen hinreichend. Die obigen Zahlen führen zu einer Formel, welche eine nahe Beziehung des Morindons und Alizarins erkennen lässt, wenn die Formel des letzteren selbst geändert wird. Der Verf. theilt die Ansicht BOLLEY's, dass die meisten Analysen des Alizarins einen grösseren Wasserstoffgehalt, resp. Kohlenstoffgehalt aufweisen, als die Formel verlangt. BOLLEY giebt für Alizarin die Formel $C_{40}H_{14}O_{12}$, für Purpurin $C_{40}H_{12}O_{12}$; der Verf. giebt der Schunck'schen $C_{14}H_5O_4$ für Alizarin den Vorzug, weil dadurch der Ueberschuss an Kohlenstoff in den Analysen, und das dadurch veränderte Verhältniss zwischen Wasserstoff und Sauerstoff dem Purpurin gegenüber besser zum Ausdrucke kommt. Die Formel SCHUNCK's müsste jedoch verdoppelt werden; es wäre Alizarin $= C_{28}H_{10}O_8$, Purpurin $= C_{26}H_8O_8$ und Morindon wäre $C_{28}H_8O_8$. Die Formel für Alizarin verlangt 69,4 p. c. C, 4,1 p. c. H; Purpurin 68,4 p. c. C und 3,5 p. c. H. Morindon endlich 75,0 p. c. C, 3,5 p. c. H. (*Journal f. prakt. Chem. Bd. 97. S. 234.*)

Ueber Hydrocyan-Rosanilin,

von HUGO MÜLLER.

Die Lösung eines Rosanilinsalzes wird durch eine Lösung von Cyankalium besonders in der Wärme fast augenblicklich entfärbt, und es scheidet sich ein weisser krystallinischer Körper aus. Man verfährt

am besten so, dass man irgend ein Rosanilinsalz, möglichst fein gepulvert, mit Alkohol übergiesst und dann (etwa ein Fünftel des essigsauren Rosanilins) Cyankalium zusetzt. Bei gelindem Erwärmen verwandelt sich das Rosanilin sehr schnell in ein gelblichweisses Pulver, während die alkoholische Lösung sich gelb oder braunroth färbt, eine Färbung, die von Verunreinigungen des angewandten Rosanilinsalzes herrührt. Nach beendigter Reaction bringt man das Product auf ein Filter und wäscht mit Alkohol aus. Das zurückbleibende Krystallpulver wird in verdünnter Salzsäure aufgelöst, und aus der erwärmten und mit verdünntem Alkohol versetzten Lösung mit Ammoniak gefällt, dem man, für den Fall, dass die Lösung von unverändertem Rosanilin noch roth erscheinen sollte, eine Lösung von Cyankalium oder Cyanwasserstoffsäure zusetzt. Je nach dem Grade der Reinheit des Rosanilinsalzes entsteht ein weisser oder gelblich gefärbter voluminöser Niederschlag, der bald krystallinisch wird und durch wiederholtes Auflösen und Ausfällen, auch durch Zusatz von Thierkohle, gereinigt werden kann.

Dieser Körper enthält die Elemente von Hydrocyan und Rosanilin, kann indess seinen Eigenschaften nach nicht als cyanwasserstoffsaures Rosanilin betrachtet werden. Er bildet ein blendend weisses opakes Krystallpulver, oder — aus warmer alkoholischer Lösung abgeschieden — kleine, durchsichtige, monoklinische Krystalle von ausgezeichnetem Diamantglanze. Durch Alkalien wird er selbst aus seinen verdünnten Lösungen als weisser käsiger Niederschlag gefällt, der dem Chlorsilber ähnlich sieht. Im Dunkeln hält sich das Hydrocyan-Rosanilin unverändert, im Sonnenlichte färbt es sich oberflächlich rosenroth. Mit Kalihydrat geschmolzen wird es zersetzt, indem, wie es scheint, Rosanilin regenerirt wird.

Das salzsaure Salz der Basis krystallisirt leicht und ist leicht löslich. Das schwefelsaure und salpetersaure Salz haben Neigung, zu gummiartigen Massen einzutrocknen. Chlorplatin fällt das salzsaure Salz nicht, erst beim Eindampfen scheidet sich die Platinverbindung als schwerer harzartiger Körper aus. Eine Lösung von pikrinsaurem Kalium giebt selbst in sehr verdünnten Lösungen eines Hydrocyan-Rosanilinsalzes einen gelben flockigen Niederschlag, der schon in gelinder Wärme zusammenbackt und dann ein dunkelgelbes Harz bildet.

Das Hydrocyan-Rosanilin zeigt eine grosse Aehnlichkeit mit dem durch Wasserstoffaddition aus Rosanilin entstehenden Leukanilin. Nach Hoffmann können sich auch die blauen und violetten Derivate des Rosanilins mit Wasserstoff zu farblosen Verbindungen vereinigen. Der Verf. hat nun auch die analogen Cyanwasserstoffverbindungen dargestellt, und diese den Wasserstoffverbindungen durchaus ähnlich gefunden. Ausführlichere Mittheilungen werden in Aussicht gestellt.

(*Zeitschr. f. Chem. Neue Folge. Bd. 2. Heft 1. S. 2.*)

Ueber eine Doppelverbindung von Kaliumferrocyanid mit Kalium- und Natriumnitrat,

von C. A. Martius.

In der chemischen Fabrik von Roberts Dale & Co. in Warrington finden zuweilen aus den Blutlaugensalzfabriken stammende, kalihaltige Rückstände bei der Salpeterbereitung Anwendung. Die Mutterlauge, aus der sich der Kalisalpeter abgeschieden hat, setzt dann manchmal beim Erkalten eine nicht unbedeutende Menge eines schön krystallisirten Salzes ab, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Wasser leicht rein erhalten werden kann.

Eine Analyse des dem Verf. von J. Dale zur Untersuchung übergebenen Salzes führte zur Formel:

$$FeK_4(CN)_6 + 2\,NaNO_3 + 2\,KNO_3 = Fe\begin{pmatrix}K_2\\Na_2\end{pmatrix}(CN)_6 + 4\,KNO_3.$$

Diese merkwürdige Verbindung lässt sich auch erhalten, wenn man zu einem kochenden Gemische von Kalium und Natrium-Nitrat eine Lösung von Kaliumferrocyanid setzt, und nachdem sich der grösste Theil des Salpeters ausgeschieden hat, die Mutterlauge sehr langsam verdampfen lässt.

Das Salz krystallisirt aus einer heiss gesättigten wässrigen Lösung in grossen wohlausgebildeten Krystallen des hexagonalen Systems. Dieselben besitzen eine hellgelbe Farbe, sind hart und spröde, und liefern beim Zerreiben ein weisses Pulver. Bei längerem Liegen am Lichte überziehen sie sich mit einer grünlichen Schicht.

Höchst charakteristisch für diese Verbindung ist die Eigenschaft, beim Reiben oder Schütteln im Dunkeln mit blaugrünem Lichte zu phosphoresciren.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser und kann ohne Zersetzung zu erleiden umkrystallisirt werden. Beim schwachen Erhitzen verknistert es, in höherer Temperatur verpufft es fast so heftig, wie Schiesspulver. (*Monatsber. der Berl. Akad. S. 83. Febr. 1866.*)

Notiz über die Auffindung von sehr kleinen Mengen Kupfer in thierischen Theilen,

von W. Lossen.

Der Arbeit von Ulex (*Centralblatt 1865. S. 1168*), nach welcher Kupfer im Thierreiche überall aufgefunden wurde, stellt der Verf. folgende Versuche gegenüber, welche die Angaben von Ulex als unrichtig oder mindestens als unerwiesen erscheinen lassen.

125 Grm. Ochsenfleisch wurden in einer Platinschale auf einem Gestelle von Messing über einem gewöhnlichen Bunsen'schen Brenner zur vollständig weissen Asche verbrannt; die Asche wurde mit 2 Tropfen Salzsäure befeuchtet, erwärmt, mit Wasser übergossen, filtrirt, und das

Filtrat auf die von Ulex angegebene Weise weiter auf Kupfer untersucht. Man fand in diesem Falle Kupfer.

Eine zweite Menge (125 Grm.) Fleisch wurde ebenso behandelt, wie die erste, nur mit dem Unterschiede, dass der Verf. sich statt eines messingenen Bunsen'schen Brenners, eines gläsernen, und statt eines Gestelles von Messing, eines eisernen bediente. Auch durch die empfindlichsten Reagentien fand der Verf. bei dem auf solche Weise ausgeführten Versuche kein Kupfer.

Es ist also bei dem ersten Versuche durch die Flamme des gewöhnlichen Bunsen'schen Brenners und durch Anwendung eines Gestelles von Messing, Kupfer in die Asche eingeführt worden, und es ist anzunehmen, dass das Kupfer bei den Ulex'schen Versuchen auf eine ähnliche Weise von den Apparaten in die Asche gelangt sei, da Ulex sich eines gewöhnlichen Bunsen'schen Brenners zur Bereitung der Asche bediente.

Der Verf. machte ferner Versuche mit dem Gelben von Eiern ganz in derselben Weise, wie mit dem Fleische, und fand stets Kupfer, wenn er sich Apparate von Messing bediente; dagegen bei mehreren Versuchen kein Kupfer, wenn die in Gebrauch kommenden Gegenstände von Glas waren. Um das Resultat noch deutlicher ins Auge springen zu lassen, wurde reine Soda mittels Messinglöthrohr und Messingbrenner anhaltend auf Kohle in der inneren Flamme geglüht. Beim Zerreiben und Schlämmen der geschmolzenen Masse wurden Kupferflimmer deutlich wahrgenommen. Bei Anwendung eines gläsernen Löthrohrs und eines gläsernen Brenners konnten keine Kupferflimmer aufgefunden werden.

Aus diesen Versuchen geht deshalb deutlich hervor, dass bei Untersuchungen auf Spuren von Kupfer in organischen Substanzen kupferne oder Kupfer enthaltende Apparate vermieden werden müssen. Ulex hat dies nicht gethan und es sind daher seine Versuche über den Kupfergehalt thierischer Substanzen gänzlich unbrauchbar. Des Verf.'s Versuche beweisen, dass nicht überall, wie Ulex meint, Kupfer in thierischen Substanzen vorkommt, und es bleibt daher noch eine offene Frage, wo Kupfer in thierischen Theilen vorkommt, und wo nicht.

(*Journ. f. prakt. Chemie Bd. 96. S. 460.*)

Ueber den Process der Schwefelsäurebildung,

von Dr. Rud. Weber.

Nach der von Peligot (*Ann. chim. et phys. 3. Ser. T. 12. p. 263*) aufgestellten Theorie des Bleikammerprocesses erfolgt die Oxydation der schwefligen Säure lediglich durch den Sauerstoff der Salpetersäure, welche sich durch Zersetzung der aus Stickoxyd und Sauerstoff entstandenen Untersalpetersäure mit Wasser gebildet hat. Diese zur Zeit fast allgemein angenommene Theorie ist aus den Thatsachen hergeleitet worden, dass trockne schweflige Säure auf Untersalpetersäure bei ge-

wöhnlichem Drucke nicht einwirkt, dass dagegen schweflige Säure das Salpetersäurehydrat leicht zersetzt. Aus den Versuchen von PELIGOT geht aber nicht hervor, dass eine Salpetersäure von dem Grade der Verdünnung, wie sie nach seiner Theorie in den Bleikammern sich bilden muss, bei der in diesen Räumen herrschenden Temperatur von der schwefligen Säure auch factisch zersetzt wird. Wenn die gasförmigen Producte aus der zur Zeit üblichen Beschickung, nämlich: 100 Th. Schwefel, 220 Th. Wasser, 6—7 Th. Salpeter, auf einander reagiren, so kann sich nach der Peligot'schen Erklärung des Vorganges nur eine Salpetersäure bilden, welche 2 — 3 p. c. Säuregehalt besitzt. Diese Säure muss, wenn die Peligot'sche Theorie richtig ist, die schweflige Säure rasch, und zwar bei der Temperatur von circa 40° in Schwefelsäure umwandeln.

Zur Prüfung des Verhaltens einer derartigen verdünnten Salpetersäure wurde in dieselbe schweflige Säure geleitet. Bei gewöhnlicher Temperatur fand nach Verlauf von $^1/_2$ Stunde keine Schwefelsäurebildung statt. Nur in höchst geringem Maasse hatte sich letztere Säure erzeugt, als diese Flüssigkeit in einer ganz damit erfüllten Flasche während einer halben Stunde auf circa 40° erwärmt worden war. Da nun die Bleikammern diese Säure verhältnissmässig rasch produciren (1000 Cub.-Fuss liefern pro Stunde circa 5 Pfd. Säurehydrat), so ist diese verdünnte Salpetersäure nicht als das Agens, welches die Oxydation der schwefligen Säure vorwiegend bewirkt, anzusprechen.

Zur Prüfung des Verhaltens der in der Bleikammer auf einander reagirenden Producte wurden Versuche über das Verhalten der Flüssigkeiten angestellt, welche durch Einwirkung von Untersalpetersäure auf kaltes und erwärmtes Wasser sich bilden. Die bei der Berührung von Untersalpetersäuredampf mit überschüssigem Wasser erzeugte Flüssigkeit enthält neben Salpetersäure noch eine erhebliche Quantität salpetriger Säure, und scheidet in Folge dessen Iod aus Iodkalium in reichlicher Menge aus; sie kann, ohne jene Reaction einzubüssen, sogar kurze Zeit erhitzt werden. Dass nicht Stickoxyd oder Salpetersäure die Ausscheidung des Iods veranlassen, ist bekannt und lässt sich leicht constatiren.

Eine solche salpetrige Säure enthaltende Flüssigkeit oxydirt schweflige Säure äusserst leicht, sogar schon in der Kälte. Leitet man in dieselbe schweflige Säure, so erhält man bei Zusatz von einem Barytsalze sogleich einen starken weissen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Die Schwefelsäure ist durch die salpetrige Säure gebildet und die neben letzterer Säure vorhandene Salpetersäure wird, wenn die Flüssigkeit verdünnt ist, von der zugeführten schwefligen Säure nicht zerlegt. Um die Gegenwart der Salpetersäure in solchen Flüssigkeiten zu erkennen, beseitigt man den Ueberschuss der zugeführten schwefligen Säure durch Chlor und fügt sodann etwas Schwefelsäure und Eisenvitriol hinzu. Es tritt dann die bekannte Reaction ein.

Hieraus erhellt, dass die salpetrige Säure erheblich leichter, als Salpetersäure die schweflige Säure oxydirt. Die geringste Menge salpetriger Säure, in Wasser gelöst, verwandelt schweflige Sä

Schwefelsäure. Ein Gemisch von 1 Th. Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. mit 10 Th. Wasser bildet, mit schwefliger Säure in Berührung gebracht, in der Kälte nicht sogleich Schwefelsäure. Bei der Erzeugung der Schwefelsäure spielt daher die salpetrige Säure eine sehr wesentliche Rolle. Dieselbe oxydirt die schweflige Säure; die erzeugte Schwefelsäure bindet Wasser, und nun erst kann die Zersetzung der gleichzeitig gebildeten Salpetersäure erfolgen.

Bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Gemische aus verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure wurden folgende Erscheinungen beobachtet: Auf ein Gemisch von 10 Th. Schwefelsäure von 1,360 spec. Gew. und 2 Th. reiner Salpetersäure übt schweflige Säure in der Kälte keine Wirkung aus. Beträgt die Dichte ersterer Säure 1,395, so färbt sich die Flüssigkeit in Berührung mit schwefliger Säure in der Kälte blau. Ein Gemisch, welches stärkere Schwefelsäure, bis zur Dichte 1,530 enthält, färbt sich alsbald intensiv grün. Enthält das Gemisch Schwefelsäure von der Dichte 1,630, so nimmt es eine gelbe Farbe an. Bei noch grösserer Concentration der Schwefelsäure, wenn deren Dichte 1,740 ist, entstehen prachtvoll violet gefärbte Flüssigkeiten. Ueber letztere Erscheinung wird später Näheres mitgetheilt werden. Lässt man auf die gefärbten Gemische weiter schweflige Säure wirken, so werden sie unter Entbindung von Stickoxydgas schliesslich farblos. Die gefärbten Flüssigkeiten enthalten salpetrige Säure. Letztere kann neben Schwefelsäure von bestimmter Concentration unverändert bestehen; sie wird aber in Berührung mit derselben durch schweflige Säure leicht zersetzt, es werden Schwefelsäurehydrat und Stickoxydgas gebildet. Auch hieraus folgt, dass die salpetrige Säure an schweflige Säure direct Sauerstoff abgiebt, und dass behufs der Schwefelsäurebildung eine vorherige Zersetzung durch Wasser, nach Peligot eine Ausscheidung von Salpetersäure, nicht erforderlich ist.

Peligot behauptet ferner, es bildete sich in der Bleikammer aus dem Stickoxydgase nur Untersalpetersäure (NO_4), nicht, wie Berzelius annimmt, salpetrige Säure (NO_3). Die Richtigkeit dieser Behauptung ist deshalb in Zweifel zu ziehen, weil die Kammerluft bei dem jetzigen Betriebe bekanntlich ihres Sauerstoffs bis auf wenige Procente beraubt wird. Bei Mangel an Sauerstoff nimmt, wie ältere eudiometrische Versuche mit Stickoxyd schon gelehrt haben, letzteres nicht die zur Bildung von Untersalpetersäure erforderliche Menge von Sauerstoff auf.

Die obigen Versuche sprechen dafür, dass bei der Schwefelsäurebildung die wesentliche Function des Wassers nicht darin besteht, dass es, wie Peligot meint, aus Untersalpetersäure Stickoxyd und Salpetersäurehydrat bildet; das Wasser disponirt vielmehr, indem es zur Bildung des stabilen Hydrates der Schwefelsäure Veranlassung giebt, die schweflige Säure, und zwar wohl vorzugsweise auf Kosten des Sauerstoffes der salpetrigen Säure, sich höher zu oxydiren. Das Wasser veranlasst bekanntlich die Bildung von Schwefelsäure aus schwefliger Säure und freiem Sauerstoff; es bewirkt, dass die schweflige Säure ihreren leicht reducirbaren Körpern, z. B. der selenigen Säure, Arsen-

säure etc., Sauerstoff entzieht. Im trocknen Zustande werden letztere Körper bekanntlich nicht durch schweflige Säure reducirt. Aehnlich wie bei den letzterwähnten Processen fungirt das Wasser bei dem Vorgange in den Bleikammern.

Auch die Gegenwart von anderen Körpern, zu denen die Schwefelsäure Verwandtschaft äussert, veranlasst die Oxydation der schwefligen Säure. Leitet man trockne schweflige Säure über Bleisuperoxyd, so erzeugt sich bekanntlich unter heftiger Erhitzung schwefelsaures Bleioxyd. Desgleichen erzeugen sich sehr leicht schwefelsaure Salze, wenn man über nur gelinde erhitztes salpetersaures Kali, salpetersaures Blei- oder Silberoxyd schweflige Säure leitet.

Bei den letzterwähnten Reactionen, desgleichen, wenn ein Gemenge von trockner schwefliger Säure und Untersalpetersäure durch ein erhitztes Glasrohr geleitet wird, bildet sich ein weisser, krystallinischer, schmelzbarer Körper, welcher nach der Formel

$$2SO_3 + NO_3$$

zusammengesetzt ist. (*Monatsber. der Berl. Akad. S. 57. Febr. 1866.*)

Ueber Desinfection, als Maassregel gegen Ausbreitung der Cholera,

von Dr. Max v. Pettenkofer.

Die Excremente sind wesentlich als ein Gemenge von Harn und Koth anzusehen, deren freiwillige Zersetzung immer mit der Entwickelung einer alkalischen Reaction, mit der Bildung von kohlensaurem Ammoniak einhergeht. Diese Entwickelung von kohlensaurem Ammoniak hat für die freiwillige Zersetzung der Excremente die nämliche typische Bedeutung, wie bei der Zuckergährung die Entwickelung von Kohlensäure oder die Bildung von Alkohol. Die Desinfectionsmittel müssen im Allgemeinen darnach geprüft und gewählt werden, ob sie im Stande sind, den Eintritt der ammoniakalischen Zersetzung von Harn und Koth zu verhindern. Es ist bekannt, dass Metallsalze, Mineralsäuren und Carbolsäure Harn und Koth monatelang im sauren Zustande erhalten können. Unter den Metallsalzen giebt der Verf. dem Eisenvitriol den Vorzug; soweit man andere Metallsalze, z. B. Manganchlorür, einen Abfall der Chlorkalkfabrication, oder Zinksalze, billig haben kann, so können auch diese zum gleichen Zwecke, wie der Eisenvitriol, verwendet werden. Die Menge anlangend, in welcher der Eisenvitriol verwendet werden soll, muss man unterscheiden zwischen Excrementen, die bereits in ammoniakalische Zersetzung übergegangen sind, und zwischen frischen. Bei einer Abtrittsgrube z. B., deren Inhalt bereits in den Zustand der ersteren übergegangen ist, muss so lange Eisenvitriol zugesetzt werden, bis die Anfangs nach Ammoniak und Schwefelwasserstoff riechende Flüssigkeit diesen Geruch verliert. Bei frischen Excrementen genügt eine verhältnissmässig geringe Menge Eisenvitriol, sie vor ammoniakalischer Fäulniss zu bewahren; nach Versuchen des Ver

genügen durchschnittlich $1^1/_2$ Loth oder 24 Grm. für eine Person und für einen Tag.

Dieses Resultat der Desinfection, die Excremente nicht alkalisch werden zu lassen, sondern sauer zu erhalten, lässt sich allerdings auch mit Mineralsäuren, mit Schwefelsäure, Salzsäure etc., ebenso mit Carbolsäure erreichen; aber die Anwendung dieser Mittel ist aus verschiedenen Gründen gegenüber der des Eisenvitriols eine sehr beschränkte. Die Carbolsäure vermag in verhältnissmässig sehr geringer Menge die Excremente vor ammoniakalischer Zersetzung zu schützen, und hat als organische Säure manche Nachtheile nicht, welche die Anwendung von Mineralsäuren mit sich bringt; sie hat noch das Angenehme, den Geruch der Excremente vollständig zu verdecken. Als allgemeines Desinfectionsmittel, wie den Eisenvitriol, kann man sie allerdings nicht betrachten, weil sie sehr theuer ist, und weil sie zur Desinfection des bereits alkalisch gewordenen, Schwefelammonium enthaltenden Inhalts der Gruben dem Eisenvitriol nachstehen muss. Ihre Anwendung geschieht in wässriger Lösung; 1 Th. Carbolsäure löst sich in 20 Th. Wasser. $^1/_4$ Liter dieser gesättigten Lösung ist durchschnittlich hinreichend, um die täglichen Excremente von 4 Personen bis zu ihrer Entfernung aus der Nähe der Wohnungen vor fauliger Zersetzung zu bewahren.

Alle Mittel, welche die Excremente verhindern, in eine alkalische Reaction überzugehen, können den Zersetzungsprocess derselben in einer ganz wesentlichen Weise umändern. Der Verf. legt auf diese Abänderung der Zersetzungsprocesse viel Gewicht, und hält für sehr wahrscheinlich, dass diese Abänderung auch die Entwickelung des besonderen Infectionsstoffes der Cholera und seinen Uebergang in die Luft verhindern werde. Es ist abzuwarten, welchen praktischen Erfolg man von diesem Standpunkte aus erreichen kann.

Nicht selten benutzt man auch ein alkalisches Desinfectionsmittel, den Chlorkalk, ja manchmal combinirt man Eisenvitriol mit Chlorkalk, die sich dann nutzlos gegenseitig zersetzen und neutralisiren, wenn nicht eins davon in bedeutendem Ueberschusse angewendet wird. Wie leicht kann es vorkommen, dass man gerade so viel Chlorkalk in eine durch Eisenvitriol bereits saure Grube wirft, dass sie wieder alkalisch wird, wodurch die ammoniakalische Zersetzung des Inhaltes nur unterstützt wird. (*Buchner's Neues Repert. Bd. 15. S. 1. 1866.*)

Kleine Mittheilungen.

Ueber den Herapathit, von R. Hausse. Mit diesem Namen bezeichnet der Verf. die von Herapath entdeckte Verbindung des Chinins mit Schwefelsäure und Iod. Die Formel dieser Verbindung nach dem Trocknen neben Vitriolöl ist $2C_{40}N_2H_{24}O_4$, $3(SO_3HO)$ 3 I + 3 aq. (ber. 39,89 C, 4,48 H, 9,96 SO_3, 31,67 I; gef. 39,89 C, 4,67 H, 10,01—9,98 SO_3, 31,69 I). Bei 100° im Luftstrome gingen 2,48 p. c. Wasser fort, 3 Atome würden 2,24 p. c. betragen.

Schüttelt man den Herapathit mit Wasser und Quecksilber, so wird alles Iod in Iodquecksilber verwandelt und die abfiltrirte Flüssigkeit ist iodfrei. Der Herapathit enthält also keine Iodwasserstoffsäure. Essigsäure scheint statt der Schwefelsäure

in den Herapathit eintreten zu können, wenigstens erhielt der Verf. mit Chinin, Iod und Essigsäure dem Herapathit ähnliche iodhaltige Krystalle, welche er weiter zu untersuchen beabsichtigt. *(Zeitschrift für Chemie. Neue Folge. Bd. 1. Heft 16 u. 17. S. 481.)*

Ueber das Vorkommen des Vanadiums in dem Aetznatron des Handels, von A. Baumgarten. Der Verf. hat aus Sodamutterlauge ein Salz erhalten, welches seiner Zusammensetzung nach der Formel $2(3NaOPO_5) + NaFl + 38$ aq. entspricht, wenn man annimmt, dass ein Theil der Phosphorsäure durch die gleichzeitig mit beobachtete Arsen- und Vanadsäure vertreten sein könne. Für diese Annahme spricht, dass das Salz, 6 Mal umkrystallisirt, noch vanadhaltig war, und dass sich auch künstlich vanadhaltige Krystalle erhalten liessen, wenn man das durch Kochen von 36 Grm. phosphorsaurem Natron, 2,1 Gr. reinem Fluornatrium mit 200 C.-C. einer 9 Grm. Natron enthaltenden Lösung dargestellte Salz $2(3NaOPo_5) + NaFl + 38$ aq. mit vanadsaurem Natron mischte. Der Verf. nimmt daher die Vanadsäure der Phosphorsäure gleichartig zusammengesetzt VO_5 an. *(Zeitschrift f. Chemie. Neue Folge. Bd. 1. Hft. 19 u. 20. S. 605).*

Litterarische Neuigkeiten.

Annuaire pharmaceutique, fondé par O. Reveil et L. Parisel, ou exposé analytique des travaux de pharmacie, physique, histoire naturelle médicale, thérapeutique, hygiène, etc.; suivi du compte rendu des congrès pharmaceutiques de Brunswick et de Rennes; par R. Parisel. 4. année, 1866, formant la 6. année pharmaceutique. Paris, J. B. Baillière & fils. 18. (XX, 371 S.) 1 fr. 50 ct.

Boboeuf, P. A. F., De l'acide phénique, de ses dissolutions aqueuses et du phénol sodique, acide phénique soluble, antiputride, cautérisant, antiscrobutique, antiépidémique, insecticide et hémostatique. De leurs applications à l'hygiène, à la thérapeutique, à l'industrie et à l'agriculture, etc. Paris, Librairie du Petit Journal. 1866. 8. (70 S.) 1 fr. 50 ct.

Chatin, Ad., Le Cresson. Paris, J. B. Baillière & fils; Ve Bouchard-Huzard. gr. 18. (130 S.) 2 fr.

Chivot-Naudé, M., L'huile de pétrole, de ses propriétés et de ses applications. Amiens, impr. Jeunet. gr. 8. (29 S.)

Coze, ... et **Fetz**, Des fermentations internes. Strasbourg, impr. Silbermann. gr. 8. (18 S.)

Debeaux, J. O., Essai sur la pharmacie et la matière médicale des Chinois. Paris, J. B. Baillière et fils; Challamé aîné. 8. (124 S.) 3 fr. 50 ct.

Dubief, Guide de féculier et de l'amidonnier; suivi de la conversion de la fécule et de l'amidon en dextrine sèche et liquide, en sirop de glucose, sirop de froment, etc. 2. édition, accompagnée de gravures. Paris, E. Lacroix. gr. 18. (267 S.) 6 fr.

Francolin, Gustave, Chimie. Paris, Dubuisson et Co. 1866. 32. (192 S.)

Fresenius, Carl Remigius, Analyse der Trinkquelle zu Driburg, der Herster Mineralquelle sowie des zu Bädern benutzten Satzer Schwefelschlammes. Wiesbaden, Kreidel. 1866. gr. 8. (44 S.) 8 Gr.

Gaudin, A., Réflexions d'un chimiste philosophe sur les maladies épidémiques, la fièvre des marais, la fièvre jaune, la fièvre typhoïde, la variole, le choléra, la peste, etc. 1. partie. Paris, l'auteur. 1866. 8. (32 S.) 1 fr.

Genevoix, Emile, Le stage et l'enseignement de la pharmacie. Paris, impr. Martinet. gr. 8. (13 S.)

Extrait du Répertoire de pharmacie, t. 22.

Hofmann, A. W., Actualités scientifiques sur la force de combinaison des atomes, leçon faite à l'institution royale de Londres. — Traduit de l'anglais, avec addition d'un aperçu rapide de philosophie chimique par Moigno. Paris, Giraud. gr. 18. (71 S.)

Icery, E., Recherches sur le jus de la canne à sucre et sur les modifications qu'il subit pendant le travail d'extraction, à l'île Maurice. Paris, Challamel. gr. 8. (58 S.)

Jullien, C. E., Introduction à l'étude de la chimie industrielle. Paris, Noblet & Baudry. 1866. 12. (156 S.)

Ladrey, C., L'art de faire le vin. 2. édition. Paris, Savy. 1865. gr. 18. (XII, 348 S.)

Lemaire, Jules, De l'acide phénique, de son action sur les végétaux, les animaux, les ferments, les venins, les virus, les miasmes, et de ses applications à l'industrie, à l'hygiène, aux sciences anatomiques et à la thérapeutique. 2. édition, revue, corrigée et augmentée. Paris, Germer Baillière. gr. 18. (758 S.)

Monier, Emile, Guide pour l'essai et l'analyse des sucres indigènes et exotiques, à l'usage des fabricants de sucre. Résultats de 200 analyses de sucres classés d'après leur nuance. Paris, E. Lacroix. gr. 18. (94 S.) 2 fr.

Muter, John, Alkaline permanganates, and their medicinal uses. London: Churchill. 1866. 8. 1 sh.

Naquet, A., Cours de philosophie chimique, leçon faite le 5 janvier 1866 à l'Ecole pratique de la faculté de médecine. — De la constitution de la matière. Paris, Savy. 1866. gr. 8. (15 S.)

Riche, Alfred, Le rôle de l'eau dans la nature. Les eaux de Paris. Angers, impr. Lachèse, Beleuvre & Dolbeau. 1866. gr. 8. (43 S.)

Rivot, L. E., Docimasie. Traité d'analyse des substances minérales, à l'usage des ingenieurs de mines et des directeurs de mines et d'usines. Tome IV. Métaux proprement dits [suite]. Paris, Dunod. 1866. gr. 8. (1132 S.)

———— Handbuch der analytischen Mineralchemie. Zum praktischen Gebrauche, insbesondere bei technischen und mineralogisch-chemischen Untersuchungen. Unter specieller Autorisation und Mitwirkung des Verfassers ins Deutsche übertragen und mit Anmerkungen versehen von Adolf Remelé. 2. Bd. Metalle der Alkalien, alkalischen Erden und Erden. Besondere Anwendungen. 1. Lieferung. Leipzig, Giesecke & Devrient. 1866. Lex.-8. (S. 1—448.) 2 Thlr.

Robinet fils, Edouard, Manuel pratique et élémentaire d'analyse chimique des vins. Epernay, l'auteur. 1866. Paris, Ve Bouchard-Huzard. gr. 8. (140 S.) 3 fr.

Santos de Castro, Fernando, Resumen de física y nociones de química. — Va illustrada esta edicion con (8) láminas para la mejor inteligencia del texto. Sevilla: F. Alvarez y comp. 1865. gr. 8. (518 S.) 30 Reales.

Schultze, Edouard, La nouvelle poudre à canon dite poudre Schultze et ses avantages sur la poudre à canon ordinaire et autres produits analogues; par l'inventeur de la nouvelle poudre chimique. — Traduit par W. Reymond. Paris, Tenera. gr. 8. (63 S.)

Tourrette, ..., Mémoire sur les eaux minérales acidules, gazeuses, bicarbonatées, sodiques de Vals [Ardèche]. — Analyse de M. O. Henry. Valence, impr. Céas & fils. 1866. gr. 8. (27 S.)

Watt, Alexander, Electro-metallurgy practically treated. London: Virtue. 1866. 12. 1 sh. 6 d.

Watts, Henry, A dictionary of chemistry and the allied branches of the sciences. Vol. IV. London: Longmans, Green & Co. 1865. 8. (810 S.) 24 sh.
In 5 vols.

Würtz, Adolphe, Cours de philosophie chimique, fait au Collége de France. Douzième leçon, rédigée. Paris, impr. Renou & Maulde. 1866. 4. (20 S.)
Extrait du Moniteur-scientifique-Quesneville, no. du 1 janvier 1866.

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 24. Neue Folge. 11. Jahrg. 13. Juni 1866.

Inhalt. Ueber die Constitution einiger Kohlenstoffverbindungen, von Henry Debus. — Ueber die chemische Zusammensetzung der Seifenwurzeln (Radices Saponariae), von Dr. Aug. Vogl. — Ueber das Wesen der Zuckerharnruhr, von Max v. Pettenkofer und Karl Voit. — Ueber eine neue Methode der Schwefelbestimmung in organischen Körpern durch Verbrennung mit Sauerstoff und Bleisuperoxyd, von C. M. Warren. — Ueber die Isomerie der Ketone, von A. Popoff. — Ueber Aethyldioxysulphocarbonat, von C. Drechsel. — Jamaicin identisch mit Berberin, von Prof. Dr. J. Gastell. — Analyse eines Natron-Säuerlings von Nassau a. d. Lahn, von Dr. F. Mucк.

Ueber die Constitution einiger Kohlenstoffverbindungen,

von Henry Debus.

Nach Perkin und Duppa zerfällt das Silbersalz der Dibromessigsäure unter dem Einflusse der Wärme in Bromsilber und Bromglykolsäure, und das Silbersalz der letzteren zerfällt unter ähnlichen Umständen in Bromsilber und eine Säure, deren Formel $C_2H_4O_4$ sein soll, nach folgenden Gleichungen:

$$C_2HBr_2AgO_2 + H_2O = \underset{\text{Bromglykolsäure}}{C_2H_3BrO_3} + AgBr$$

$$\text{und } C_2H_2BrAgO_3 + H_2O = C_2H_4O_4 + AgBr$$

Es scheint nun, dass Perkin und Duppa die Formel ihrer Säure nicht durch die Analyse verificirt haben, sondern dass sie dieselbe unter der Annahme angenommen, dass bei der Zersetzung der Bromglykolsäure für Br ein HO in die Formel eintrete. Es ist jedoch wohl denkbar, dass diese Reaction anders verlaufen und unter einfachem Verluste von Bromsilber ein Product $C_2H_2O_3$ geben könne, das somit dieselbe Formel, wie die aus gewöhnlichem Alkohol und Salpetersäure darstellbare Glyoxylsäure hätte, oder vielleicht mit derselben identisch wäre.

Zur Entscheidung dieser Frage stellte sich der Verf. dibromessig-

saures Silberoxyd dar, indem er Dibromessigsäure, die bei ungefähr 225° siedete, bei gewöhnlicher Temperatur mit kohlensaurem Kalke neutralisirte und das Kalksalz mit salpetersaurem Silberoxyd fällte. Der weisse krystallinische Niederschlag wurde nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser einige Minuten mit Wasser gekocht, wobei er sich schnell in Bromsilber und eine in Lösung bleibende Säure zersetzte. Letztere wurde nach dem Filtriren wieder mit Silberoxyd gesättigt, und die so erhaltene Silberverbindung wieder mit Wasser gekocht, wodurch neben Bromsilber wieder eine in Wasser lösliche Säure erhalten wurde. Diese klare saure Flüssigkeit löste Marmor unter Aufbrausen und gab nach der Neutralisation und Concentration eine Menge kleiner prismatischer Krystalle, die durch Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten werden konnten.

Eine sorgfältige Vergleichung des so dargestellten Kalksalzes mit aus Alkohol bereitetem glyoxylsaurem Kalke in Bezug auf Gestalt, Reactionen und Löslichkeit ergab nun dem Verf. vollkommene Uebereinstimmung beider Salze. Die wässrige Lösung der aus Bromglykolsäure dargestellten Krystalle gab mit Kalkwasser einen weissen Niederschlag, der sofort nach seinem Erscheinen in Essigsäure löslich war, nach einiger Zeit, oder nachdem er einer Temperatur von 100° ausgesetzt worden war, aber darin unlöslich wurde. Der Niederschlag, den Kalkwasser in glyoxylsaurem Kalke hervorbringt, zersetzt sich bei 100° in oxalsauren und glykolsauren Kalk (vergl. *Centralbl. 1864.* S. 49). Essigsaures Zink- und Bleioxyd gaben weisse krystallinische Niederschläge. Salpetersaures Blei- und Silberoxyd verursachten keine Veränderung in der wässrigen Lösung.

Vergleichende Versuche über die Löslichkeit beider Salze ergaben, dass 100 Th. Wasser 0,719 Grm. des Salzes aus Dibromessigsäure und 0,714 Grm. glyoxylsauren Kalk aus Alkohol bei 18° unter denselben Umständen auflösen, eine Uebereinstimmung, die dem Verf. mit Rücksicht auf die übrige Gleichheit des Verhaltens keinen Zweifel lässt, dass die aus Dibromessigsäure auf die erwähnte Weise entstehende Säure wirklich identisch mit der durch Oxydation des gewöhnlichen Alkohols mittels Salpetersäure darstellbaren Glyoxylsäure ist. Hiernach wird also die Reaction, nach welcher sich bromglykolsaures Silberoxyd zersetzt, folgendermaassen ausgedrückt werden können: $C_2H_2AgBrO_3 = C_2H_2O_3 + AgBr$.

An diesen experimentellen Theil seiner Arbeit schliesst der Verf. die folgenden theoretischen Betrachtungen an: Als Ausgangspunkt zur Ableitung der im Folgenden besprochenen Verbindungen dient dem Verf. der Aethylwasserstoff, den er aus weiter unten zu erwähnenden Gründen $C_2\begin{cases}HHH\\HHH\end{cases}$ schreibt. Mit dem Ausdrucke $\dot{H}$ bezeichnet der Verf. ferner ein Atom Wasserstoff und ein Atom Sauerstoff, also die einatomige Gruppe HO. Durch Einführung dieser Gruppe $\dot{H}$, und durch Hinzufügen von Sauerstoff lassen sich nun aus dem Aethylwasserstoffe folgende Verbindungen ableiten:

Alkohol $= C_2 \begin{cases} HH\dot{H} \\ HHH \end{cases}$

Aldehyd $= C_2 \begin{cases} O\dot{H} \\ HHH \end{cases}$

Essigsäure $= C_2 \begin{cases} O\dot{H} \\ HH\dot{H} \end{cases}$

Glykolsäure $= C_2 \begin{cases} O\dot{H} \\ HH\dot{H} \end{cases}$

Glyoxylsäure $= C_2 \begin{cases} O\dot{H} \\ O\dot{H} \end{cases}$

Oxalsäure $= C_2 \begin{cases} O\dot{H} \\ O\dot{H} \end{cases}$

Betrachtet man diese Tabelle genauer, so sieht man, dass man jede Reaction zweimal vorgenommen hat. Man hat nämlich 1. ein Atom Sauerstoff hinzugefügt; 2. zwei Atome Wasserstoff hinweggenommen; 3. ein Atom Sauerstoff wieder hinzugefügt, wodurch man Alkohol, Aldehyd und Essigsäure erhalten hat. Wiederholt man nun denselben Process mit den drei letzten Atomen Wasserstoff, so entstehen Glykolsäure, Glyoxylsäure und Oxalsäure.

Man kann jedoch diese gleichlaufenden Veränderungen in jeder der drei Atome haltenden Wasserstoffgruppen nicht nur so vornehmen, dass zuerst eine Gruppe, sodann erst die andere verändert wird, man kann vielmehr dieselbe Reaction auch in beiden Gruppen gleichzeitig vornehmen, also gleichzeitig 2 Atome Sauerstoff hinzufügen, 4 Atome Wasserstoff hinwegnehmen und schliesslich wiederum 2 Atome Sauerstoff hinzufügen. Auf diese Weise, indem man also dieselbe Reaction in beiden Wasserstoffgruppen gleichzeitig vornimmt, entstehen folgende Verbindungen:

Aethylwasserstoff $= C_2 \begin{cases} HHH \\ HHH \end{cases}$

Glykol $= C_2 \begin{cases} HH\dot{H} \\ HH\dot{H} \end{cases}$

Glyoxal $= C_2 \begin{cases} O\dot{H} \\ O\dot{H} \end{cases}$

Oxalsäure $= C_2 \begin{cases} O\dot{H} \\ O\dot{H} \end{cases}$

womit die Reihe der Sauerstoffderivate des Aethylwasserstoffs geschlossen ist.

Der Uebergang von Aethylwasserstoff in Oxalsäure, wie ihn die beiden vorhergehenden Tabellen darstellen, zeigt nun deutlich, dass die sechs Wasserstoff-Atome des Aethylwasserstoffs in zwei Gruppen

vertheilt sind, deren jede drei Atome dieses Elementes enthalten, die denselben Reactionen unterworfen werden können. Aethylwasserstoff besteht daher nicht aus C_2H_6, sondern aus CH_3, CH_3, den verbundenen Resten zweier Moleküle Sumpfgas. Verliert nämlich ein Molekül Sumpfgas ein Atom Wasserstoff, so wird das ursprüngliche, zwischen den Atomen dieses Moleküls bestehende Gleichgewicht vernichtet sein, und es muss eine Resultirende entstehen, die eine bestimmte Grösse und Richtung besitzt. Trifft nun diese Resultirende mit einer anderen eines in der Nähe befindlichen Sumpfgasrestes zusammen, so werden sich beide so entgegenwirken, dass wieder ein stabiles Molekül erhalten werden muss. Aethylwasserstoff ist demnach identisch mit Methyl, eine Ansicht, die auch von SCHORLEMMER dadurch bestätigt worden ist, dass er Aethylchlorür aus Methyl dargestellt hat: $CH_3, CH_3 + Cl_2 = CH_3, CH_2Cl + HCl$ (vergl. *Centralbl. 1864. S. 702*).

Das aus CH_3, CH_3 bestehende Molekül Aethylwasserstoff kann aber offenbar nicht im Gleichgewichtszustande fortbestehen, sobald man dem einen oder anderen seiner näheren Bestandtheile ein Atom Wasserstoff entzieht. Dagegen wird das Gleichgewicht nicht gestört werden, wenn man aus jedem der beiden Reste ein Atom Wasserstoff entfernt. Auf diese Weise erhält man CH_2, CH_2 oder Aethylen. Die beiden chemischen Einheiten, die man aus dem Aethylwasserstoffe entfernt hat, um Aethylen zu erzeugen, lassen sich indess leicht wieder hinzufügen, und man sagt demgemäss, das Aethylen sei zweiatomig. Jeder der Sumpfgasrückstände im Aethylen kann nun abermals ein Atom Wasserstoff verlieren und das stabile Molekül Acetylen CH, CH erzeugen, das somit vieratomig sein muss.

Betrachten wir nun die chemischen Eigenschaften der folgenden, der Uebersicht wegen in eine Tabelle geordneten Körper:

Alkohol	$CH_3, CH_2\dot{H}$;	$CH_2\dot{H}$,	$C\dot{O}\dot{H}$	Glykolsäure
Aldehyd	CH_3	$C\dot{O}H$	$C\dot{O}H$	$C\dot{O}\dot{H}$ Glyoxylsäure
Essigsäure	CH_3	$C\dot{O}\dot{H}$	$C\dot{O}\dot{H}$	$C\dot{O}\dot{H}$ Oxalsäure

so zeigt es sich, dass die beiden ersten Glieder, Alkohol und Glykolsäure, alkoholische Natur besitzen (nach PERKIN und KEKULÉ), die beiden nächsten Aldehydnatur zeigen, und die beiden letzten endlich entschieden saurer Natur sind. Dies ist nach dem Vorhergehenden leicht verständlich. Die Eigenschaften von Alkohol, Aldehyd und Säure beruhen auf der Veränderung, die die Gruppe CH_3 erlitten hat. Dieselbe zeigt alkoholische Eigenschaften, wenn sie $CH_2\dot{H}$ geworden ist, aldehydartige, wenn sie sich in $C\dot{O}H$ verwandelt hat, und endlich saure, wenn sie zu $C\dot{O}\dot{H}$ geworden ist. Da man aber jede dieser Reactionen im Aethylwasserstoff CH_3, CH_3 zweimal vornehmen kann, so wird man auch zwei Körper mit alkoholischen Eigenschaften, zwei Aldehyde und zwei Säuren davon ableiten können.

Tritt die Veränderung, welche die beiden Gruppen CH_3, CH_3 erleiden können, nicht nach und nach, sondern so ein, dass beide zugleich verändert werden, so resultiren folgende Körper:

Aethylwasserstoff	$\overline{C}H_3$, $\overline{C}H_3$
Glykol	$\overline{C}H_2\dot{H}$, $\overline{C}H_2\dot{H}$
Glyoxal	$\overline{C}\overline{O}H$, $\overline{C}\overline{O}H$
Oxalsäure	$\overline{C}\overline{O}\dot{H}$, $\overline{C}\overline{O}\dot{H}$

Während nun in der vorigen Tabelle die Derivate der beiden Gruppen $\overline{C}H_3$ in jedem einzelnen Körper nicht dieselben waren (z. B. Glykolsäure $\overline{C}H_2\dot{H}$, $\overline{C}\overline{O}\dot{H}$, wobei $\overline{C}\overline{O}\dot{H}$ die sauren, $\overline{C}H_2\dot{H}$ die alkoholischen Eigenschaften bedingt), befinden sich bei dem in der letzten Tabelle aufgeführten Körpern die Derivate der beiden Reste $\overline{C}H_3$, $\overline{C}H_3$ genau in demselben Stadium der Veränderung, und wir haben demnach so zu sagen einen doppelten Alkohol, ein doppeltes Aldehyd und eine doppelte Säure, nämlich Glykol, Glyoxal und Oxalsäure.

Aehnliche Betrachtungen lassen die wahrscheinliche Existenz eines Körpers $\overline{C}H_2\dot{H}\,\overline{C}\overline{O}H$ voraussehen, der die Zusammensetzung der Essigsäure, aber die Eigenschaften eines Alkohols und Aldehyds besitzen und der zur Glykolsäure in derselben Beziehung stehen wird, wie gewöhnlicher Aldehyd zu Essigsäure.

Es lässt sich ferner vom Standpunkte des Verf. aus leicht einsehen, warum Methylcyanür und Nitril der Essigsäure identisch sein müssen:

Aethylwasserstoff	$\overline{C}H_3$, $\overline{C}H_3$
Essigsäure	$\overline{C}H_3$, $\overline{C}\overline{O}\dot{H}$
Methylcyanür oder Nitril	$\overline{C}H_3$, $\overline{C}N$.

Der Verf. wendet sich nun zu den Aufschlüssen, die die Art seiner Auffassung über die Chlorderivate zu geben im Stande ist. Von den Substanzen, die man als Derivate von Aethylwasserstoff und Chlor ansehen kann, muss es mindestens zwei isomere Reihen geben. Der Wasserstoff kann in $\overline{C}H_3$, $\overline{C}H_3$ zuerst in der einen Gruppe, dann in der anderen Atom nach Atom ersetzt werden, oder die Substitutionen können gleichzeitig in beiden Gruppen erfolgen:

Aethylchlorür	$\overline{C}H_3$, $\overline{C}H_2Cl$	$\overline{C}H_3$, $\overline{C}H_2Cl$ Aethylchlorür
	$\overline{C}H_3$, $\overline{C}HCl_2$	$\overline{C}H_2Cl$, $\overline{C}H_2Cl$ Aethylenchlorid
	$\overline{C}H_3$, $\overline{C}Cl_3$	$\overline{C}H_2Cl$, $\overline{C}HCl_2$
	$\overline{C}H_2Cl$, $\overline{C}Cl_3$	$\overline{C}HCl_2$, $\overline{C}HCl_2$
	$\overline{C}HCl_2$, $\overline{C}Cl_3$	$\overline{C}HCl_2$, $\overline{C}Cl_3$
	$\overline{C}Cl_3$, $\overline{C}Cl_3$	$\overline{C}Cl_3$, $\overline{C}Cl_3$.

Sind alle Wasserstoffatome in $\overline{C}H_3$, $\overline{C}H_3$ gleichwerthig, so müssen die Formeln $\overline{C}_2H_5Cl$, $\overline{C}_2HCl_5$ und $\overline{C}_2Cl_6$ je eine Verbindung repräsentiren, während andererseits durch die Formeln $\overline{C}_2H_4Cl_2$, $\overline{C}_2H_3Cl_3$ und $\overline{C}_2H_2Cl_4$ je zwei Verbindungen repräsentirt werden können. In der That scheint auch $\overline{C}_2HCl_5$, dargestellt durch die Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorür, identisch mit dem Körper $\overline{C}_2HCl_5$ aus Aethylenchlorid zu sein. Ersterer wurde nicht ganz rein dargestellt, da sich

jedoch beide Körper in ganz gleicher Weise gegen alkoholische Kalilösung verhalten, so kann man sie für identisch halten.

Hübner will ausser den beiden bekannten Derivaten von Aethylchlorür und Aethylenchlorid noch einen dritten Körper von der Formel $C_2H_3Cl_3$ erhalten haben, indem er Phosphorpentachlorid auf Acetylchlorür einwirken liess. Da indess dieser Körper nur zufällig und in so geringen Quantitäten erhalten wurde, dass nur eine Chlorbestimmung damit vorgenommen werden konnte, so kann derselbe nicht weiter berücksichtigt werden.

Die Constitution, die der Verf. für den Aethylwasserstoff und seine Derivate angenommen hat, wird auch durch andere Reactionen bestätigt, z. B. durch die Synthese der Essigsäure aus Kaliummethyl und Kohlensäure oder aus Acetonitril. Ferner erklärt sich aus des Verf.'s Annahme, warum die Zersetzungsproducte von Aethylenchlorid durch Kali identisch mit denen des Aethylidenchlorids durch Kali sein müssen. Die Producte dieser Zersetzung sind Wasser, Chlorkalium und Vinylchlorür C_2H_3Cl, das demnach durch Entziehung von HCl aus den Chloriden entsteht. Ist nun Aethylenchlorid CH_2Cl, CH_2Cl, und Aethylidenchlorid $CH_3, CHCl_2$, und nehmen wir aus beiden HCl heraus, so ist das Resultat in beiden Fällen ganz gleich, nämlich $CH_2, CHCl$, vorausgesetzt, dass die Hypothese zutrifft, dass zur Erhaltung des Gleichgewichts beide Gruppen, die die näheren Bestandtheile bilden, je eine chemische Einheit verlieren müssen, dass also aus CH_3, CH_3 wohl CH_2, CH_2 und CH, CH, aber nicht CH, CH_3, oder C, CH_2 entstehen könne. Diese Ansicht wird dadurch unterstützt, dass bis jetzt alle Versuche, Methylen CH_2 darzustellen, erfolglos geblieben sind, und dass Körper von dem Moleculargewichte CH und CH_3 unbekannt sind.

Zwischen der Anzahl der in einer Verbindung vorkommenden $\dot{H}$ und der in derselben Verbindung vorhandenen Kohlenstoffatome scheint ein festes Verhältniss obzuwalten. Es ist nämlich bemerkenswerth, dass der Glykol der Methyl- und das Glycerin der Aethylreihe bis jetzt unbekannt sind. Alle Versuche, den Glykol der Methylreihe $\left.\begin{matrix}CH_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ oder $CH_2\dot{H}\dot{H}$ darzustellen, schlugen fehl, denn sobald man in CH_2I_2 das Iod durch $\dot{H}\dot{H}$ zu ersetzen sucht, wird Wasser eliminirt und Dimethylenoxyd $C_2H_4O_2$ gebildet. Man kann daher vermuthen, dass zwei $\dot{H}$ nicht in Verbindung mit einem Atom C bestehen können. Aethylwasserstoff enthält zwei Kohlenstoffatome, und man kann daher auch die Gruppe $\dot{H}$ zweimal für Wasserstoff substituiren, aber nicht dreimal, um ein Glycerin dieser Reihe zu bilden. Propylwasserstoff enthält 3 Atome Kohlenstoff, und deshalb kann man auch drei Atome Wasserstoff durch drei $\dot{H}$ ersetzen und Glycerin bilden, und endlich zu fernerer Bestätigung enthält auch der erste vieratomige Alkohol vier Atome Kohlenstoff.

Die folgende Tabelle enthält das oben Gesagte übersichtlich zu-

sammengestellt. Es geht aus ihr hervor, dass in keiner Verbindung die Zahl der Gruppen Ḣ die der Kohlenstoffatome übertrifft.

Methylreihe	Aethylreihe	Propylreihe	Butylreihe
$CH_3\dot{H}$	$C_2H_5\dot{H}$	$C_3H_7\dot{H}$	$C_4H_9\dot{H}$
	$C_2H_4\dot{H}\dot{H}$	$C_3H_6\dot{H}\dot{H}$	$C_4H_8\dot{H}\dot{H}$
		$C_3H_5\dot{H}\dot{H}\dot{H}$	
			$C_4H_6\dot{H}\dot{H}\dot{H}\dot{H}$

Kürzlich hat nun Carius als Propyl-Phycit $\left.\begin{matrix}C_3H_4\\H_4\end{matrix}\right\}O_4$ einen Körper beschrieben (*Centralbl. 1865. S. 689*), der nach der gegebenen Formel eine Ausnahme von der oben aufgestellten Gesetzmässigkeit bilden würde, da er bei einem Gehalte von 3 At. O vieratomig sein soll. Der Verf. giebt dies indess nicht zu, und meint vielmehr, dass, auch abgesehen von der Frage der Reinheit des von Carius als amorphe zähe Masse beschriebenen und analysirten Körpers, es fraglich sei, ob durch die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_4\end{matrix}\right\}O_4$ die wirkliche Zusammensetzung des Propyl-Phycits ausgedrückt werde, da derselbe sich bei der Analyse möglicherweise im Hydratzustande befunden haben könne. Nun hat Carius zwar durch Einwirkung von Natrium-Alkoholat auf Dichlorbromhydrin zwei Körper von der Formel $\left.\begin{matrix}C_3H_4\\(C_2H_5)_3H\end{matrix}\right\}O_4$ und $\left.\begin{matrix}C_3H_4\\(C_2H_5)_4\end{matrix}\right\}O_4$ dargestellt und betrachtet sie als Aether des Propyl-Phycits; der Verf. meint indess, dass von diesen Körpern die Formel des entsprechenden Alkohols nicht abgeleitet werden könne, und findet in dem Umstande, dass Carius nicht mehr als zwei Wasserstoffatome im Propyl-Phycit durch Säureradicale ersetzen, den Aether $\left.\begin{matrix}C_3H_4\\(C_2H_3O)_4\end{matrix}\right\}O_4$ aber nicht darstellen konnte, einen weiteren Grund, bei seiner Ansicht zu beharren. Schreibt man dagegen die Formel des Propyl-Phycits als Hydrat $\left.\begin{matrix}C_3H_3\\H_2\end{matrix}\right\}O_3, H_2O$, so ordnet derselbe sich gleichfalls der allgemeinen Regel unter.

Williamson und Kay haben aus Chloroform und Natriumalkoholat eine Substanz dargestellt (*Ann. d. Ch. u. Ph. Bd. 92. S. 346*), die man als Aether des Methyl-Glycerins $\left.\begin{matrix}CH'''\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}O_3$ ansehen kann, und Bassett hat aus Chlorpikrin einfach basisch kohlensaures Aethyl $\left.\begin{matrix}C''''\\(C_2H_5)_4\end{matrix}\right\}O_4$ gewonnen (*Centralbl. 1865. S. 231*). Jedoch kann man aus diesen Aethern die entsprechenden Wasserstoffverbindungen nicht darstellen.

Die Regel, nach welcher die Atomicität (ausgedrückt durch die Anzahl der vorhandenen Gruppen Ḣ) nicht höher sein kann, als die Anzahl der vorhandenen Kohlenstoffatome, findet ihre Bestätigung auch bei den Säuren. Die Methylreihe enthält nur einatomige Säuren,

da der Körper $\overline{C}O\dot{H}\dot{H}$ unbekannt ist. Die Aethylreihe enthält zweiatomige, aber keine unzweifelhaft dreiatomige Säure, während in der Propylreihe die Glycerinsäure sicherlich dreiatomig ist.

Was die Basicität der Säuren anbetrifft, so folgert der Verf. aus der Reihe

Ameisensäure	$H, \overline{C}O\dot{H}$
Essigsäure	$\overline{C}H_3, \overline{C}O\dot{H}$
Oxalsäure	$\overline{C}O\dot{H}, \overline{C}O\dot{H}$.

dass dieselbe abhängig von der vorhandenen Anzahl der Gruppe $\overline{C}O\dot{H}$ sei. Dieses Gesetz scheint für alle von den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} abgeleitete Säuren Gültigkeit zu haben. So ist Propionsäure $\overline{C}H_3, \overline{C}H_2, \overline{C}O\dot{H}$ einbasich, Malonsäure $\overline{C}O\dot{H}, \overline{C}H_2, \overline{C}O\dot{H}$ zweiatomig und zweibasisch, Mesoxalsäure $\overline{C}O\dot{H}, \overline{C}O, \overline{C}O\dot{H}$ zweibasisch, Weinsäure $\overline{C}O\dot{H}, \overline{C}H\dot{H}, \overline{C}H\dot{H}, \overline{C}O\dot{H}$ vieratomig und zweibasisch. Die Gruppe $\overline{C}O\dot{H}$ wird von $\overline{C}H_3$ abgeleitet, und es muss daher jede dreibasische Säure sich von einem Kohlenwasserstoffe herleiten, in dem die Gruppe $\overline{C}H_3$ dreimal vorkommt. Da nun Propylwasserstoff $\overline{C}H_2\overline{C}H_2$, $\overline{C}H_3$ ist, so kann also keine dreibasische Säure in der Propylreihe vorkommen.

Citronensäure ist eine dreibasische Säure, und ihr entsprechender Kohlenwasserstoff wird durch die Formel C_6H_{14} repräsentirt. Seinem Principe gemäss leitet der Verf. denselben von Sumpfgasresten her, von denen offenbar sechs zusammengetreten sein müssen, um C_6H_{14} zu bilden, und ferner muss die Formel $3\,\overline{C}H_3$ enthalten, weil die Citronensäure als dreibasische Säure dreimal $\overline{C}O\dot{H}$ enthält. Um diesen Bedingungen zu genügen, schreibt der Verf. die Formel des Kohlenwasserstoffs, aus dem sich durch Sauerstoffaufnahme Citronensäure bildet, folgendermaassen: $\overline{C}H_3, \overline{C}H_2, \overline{C}H_2\overline{C}H\left\{\begin{matrix}\overline{C}H_3\\ \overline{C}H_3\end{matrix}\right.$, und die der Citronensäure

$$\overline{C}O\dot{H}\,\overline{C}H_2\overline{C}H_2\overline{C}\dot{H}\left\{\begin{matrix}\overline{C}O\dot{H}\\ \overline{C}O\dot{H}\end{matrix}\right.$$

Die Atomicität einer Säure oder eines Alkohols hängt von der Anzahl der in demselben enthaltenen Gruppen $\dot{H}$ ab. Weinsäure enthält 6 Atome Sauerstoff, 6 Atome Wasserstoff und 4 Atome Kohlenstoff, welche Elemente man nach den chemischen Eigenschaften der Weinsäure wie folgt anordnen muss: $\overline{C}O\dot{H}, \overline{C}H\dot{H}\ \overline{C}H\dot{H}\ \overline{C}O\dot{H}$. In analoger Weise erhält man für Bernsteinsäure $\overline{C}O\dot{H}\ \overline{C}H_2\ \overline{C}H_2\ \overline{C}O\dot{H}$, und für Aepfelsäure $\overline{C}O\dot{H}, \overline{C}H\dot{H}, \overline{C}H_2, \overline{C}O\dot{H}$. Bernsteinsäure kann aus Buttersäure, diese aus Butylalkohol und letzterer aus Butylwasserstoff dargestellt werden. Man bekommt so folgende Reihe:

$\mathrm{CH_3}$	$\mathrm{CH_2}$	$\mathrm{CH_2}$	$\mathrm{CH_3}$	Butylwasserstoff
$\mathrm{CH_3}$	$\mathrm{CH_2}$	$\mathrm{CH_2}$	$\mathrm{CH_2\dot{H}}$	Butylalkohol
$\mathrm{CH_3}$	$\mathrm{CH_2}$	$\mathrm{CH_2}$	$\mathrm{CO\dot{H}}$	Buttersäure
$\mathrm{CH_2\dot{H}}$	$\mathrm{CH_2}$	$\mathrm{CH_2}$	$\mathrm{CO\dot{H}}$	
$\mathrm{CO\dot{H}}$	$\mathrm{CH_2}$	$\mathrm{CH_2}$	$\mathrm{CO\dot{H}}$	Bernsteinsäure
$\mathrm{CO\dot{H}}$	$\mathrm{CH\dot{H}}$	$\mathrm{CH_2}$	$\mathrm{CO\dot{H}}$	Aepfelsäure
$\mathrm{CO\dot{H}}$	$\mathrm{CH\dot{H}}$	$\mathrm{CH\dot{H}}$	$\mathrm{CO\dot{H}}$	Weinsäure.

Betrachtet man die Art und Weise, in welcher die näheren Bestandtheile des Butylwasserstoffs nach und nach durch Einführung von Sauerstoff verändert werden, so entsteht die Frage, ob das zweite Atom Wasserstoff in den Resten $\mathrm{CH\dot{H}}$, $\mathrm{CH\dot{H}}$ durch $\dot{\mathrm{H}}$ ersetzt, und die Körper $\mathrm{CO\dot{H}}$, $\mathrm{C\dot{H}\dot{H}}$, $\mathrm{C\dot{H}\dot{H}}$, $\mathrm{CO\dot{H}} = \mathrm{C_4H_6O_8}$ und $\mathrm{CO\dot{H}}$, $\mathrm{C\dot{H}\dot{H}}$, $\mathrm{CH\dot{H}}$, $\mathrm{CO\dot{H}} = \mathrm{C_4H_6O_7}$ gebildet werden können. Soweit unsere jetzigen Erfahrungen reichen, scheint dies nicht möglich zu sein. Weinsäure wird nur schwierig von Chlor angegriffen und Salpetersäure entfernt eine der Gruppen $\mathrm{CH\dot{H}}$ gänzlich und erzeugt Tartronsäure $\mathrm{CO\dot{H}}$, $\mathrm{CH\dot{H}}$, $\mathrm{OC\dot{H}} = \mathrm{C_3H_4O_5}$. Auch aus Tartronsäure kann man keine Säure von der Formel $\mathrm{CO\dot{H}}$ $\mathrm{C\dot{H}\dot{H}}$ $\mathrm{CO\dot{H}} = \mathrm{C_3H_4O_6}$ erhalten, dagegen kann man durch Veränderung der Gruppe $\mathrm{CH\dot{H}}$ in CO aus Tartronsäure Mesoxalsäure erhalten:

$\mathrm{CO\dot{H}}$	$\mathrm{CH\dot{H}}$	$\mathrm{CO\dot{H}}$	Tartronsäure
$\mathrm{CO\dot{H}}$	CO	$\mathrm{CO\dot{H}}$	Mesoxalsäure.

(*Journal of the Chem. Soc. 2. Ser. Vol. 4. p. 17. Jan. 1866.*)

Ueber die chemische Zusammensetzung der Seifenwurzeln (Radices Saponariae),

von Dr. Aug. Vogl.

Mikrochemische Eigenschaften der Zellwand und des Zellinhaltes von *Radix Saponariae rubrae.* — Die Zellwände dieser Wurzel sind mit Ausnahme der verholzten Elemente farblos oder blassgelblich; in kaltem Wasser, noch mehr aber in warmen und verdünnten organischen Säuren quellen sie auf. Bei längerer Einwirkung dieser Agentien wird die primäre Zellmembran, resp. die Zwischenzellsubstanz, gelöst, wie man namentlich gut bei Zusatz von Chlorzinkiod, wodurch eine Blaufärbung der Zellhäute eintritt, sehen kann. In verdünntem Alkohol erscheinen die Zellwände, besonders aber die Intercellularsubstanz, stark aufgequollen; setzt man dem Alkohol einige Tropfen Kalilauge zu, so löst sich die Intercellularsub-

stanz, die Zellen werden vollkommen isolirt, dünnwandig; in Aetzkali quillt die Zellwand ebenfalls stark auf. Chlorzinkiod färbt die mit Wasser durchtränkten Zellhäute (auch die Intercellularsubstanz, obwohl schwächer) blau.

Wenn man dünne Schnitte an der trockenen Wurzel unter Oel betrachtet, so sieht man in jeder Zelle innerhalb der zusammengeschrumpften gefalteten Zellwandung einen homogenen weissen Inhaltsklumpen, der sich auf Zusatz einer Eisensalzlösung nicht färbt, aber sofort in farblose Molecularkörnchen zerfällt. Alkohol lässt in den Zellen homogene glasige Klumpen wahrnehmen, die sich auf Zusatz eines Tropfen Wassers von innen nach aussen lösen. Aether und Chloroform lassen den Inhaltsklumpen unverändert. In Wasser löst sich derselbe sogleich mit Zurücklassung weniger Molecularkörnchen. In Iodsolution findet man in jeder Zelle der Mittelrinde einen blassgelben Schlauch und zahlreiche goldgelbe Körnchen; in dem Cambium und Siebzellen körnige goldgelbe Massen. In verdünnter Kalilauge, sowie in verdünnten Säuren löst sich der eingetrocknete Zellinhalt mit Zurücklassung weniger Molekularkörnchen, in Salpeter- und Salzsäure, sowie in salpetersaurem Quecksilberoxyd und Chlorzinkiod spurlos auf.

Mikrochemische Eigenschaften der Zellwand und des Zellinhaltes von *Radix Saponariae Levanticae*. — Die Wand der Zellen ist gelblich gefärbt. Die primäre Zellwand verhält sich zu Wasser, verdünntem Alkohol u. s. w. wie oben. Kocht man Wurzelstücke in Aetzkali, so werden sie nach kurzer Zeit ganz weich; an der Luft nehmen sie dann von Aussen nach Innen eine rosenrothe, später rothbraune Farbe an; kocht man dann dieselben in verdünntem Alkohol aus, so erscheinen die Zellwände sehr dünn, durch Iod und Schwefelsäure sich blau färbend. Die Zellwände erscheinen, wenn man dünne Querschnitte der Wurzel unter Oel oder Glycerin betrachtet, verbogen, kaum unterscheidbar, dünn; in den meisten Zellen trifft man als Inhalt eine fast krystallinische weisse Masse an. Durch Wasser quillt die Schnittfläche auf, der Inhalt der Zellen löst sich augenblicklich, kaum wenige Körnchen zurücklassend; verdünnter Alkohol wirkt ähnlich.

Kupferoxydammoniak, Eisenchlorid und Kalilauge lösen den Inhaltsklumpen mehr oder weniger rasch auf, ohne jede Farbenerscheinung.

Unterwirft man Schnitte der Trommer'schen Probe, so lässt sich in den meisten Zellen die Anwesenheit einer geringen Menge einer reducirenden Substanz (Zucker?) nachweisen. Die in Kalilauge und Alkohol gekochten Stücke zeigen im Innern der Zellen kleine Fetttröpfchen.

Mikrochemische Eigenschaften der Zellwand und des Zellinhaltes von *Radix Saponariae albae*. — Das Verhalten der Wurzel ist dem der obigen sehr ähnlich. Der Zellinhalt löst sich in Wasser und verdünntem Alkohol fast vollkommen auf; in den Zellen der Mittelrinde bleiben in jeder Zelle einige kleine Amylumkörnchen neben feinkörniger Masse zurück; die Intercellularsubstanz quillt durch Erwärmen im Wasser oder durch verdünnte Säuren stark auf; beim

Erwärmen in verdünnten Säuren löst sich Alles auf bis auf die Korkzellen und das braune Netzwerk der Holzzellen und der Spiroïden. In Essigsäure erwärmt quillt die Intercellularsubstanz auf, ohne sich zu lösen; Wurzelschnitte in verdünntem Alkohol und Aetzkali erwärmt, lassen Quellung der Zellwände und durch ersteres Agens theilweise, durch letzteres Lösung des Zellinhaltes mit citronengelber Farbe, wobei Oeltröpfchen sichtbar werden, erkennen. Die Trommer'sche Probe fällt wie oben gesagt aus. Kocht man Wurzelstücke in verdünntem Alkohol, dann in Essigsäure, und endlich in Kalilauge, so findet man in den Zellen zusammengefallene Schläuche, oder ein Netzwerk, oder Reste solcher Bildungen; Iodsolution färbt dieselben goldgelb, Cochenille blauroth.

Alle diese Reactionen zeigen, dass die Zellwandungen nicht aus reinem Zellstoff bestehen, sondern das Verhalten der Zellmembran zeigt an, dass wir es hier mit einer *Pectinmetamorphose der Zellwandung* zu thun haben. Die auffallende Wirkung des verdünnten Alkohols auf diese Gewebbestandtheile lässt vermuthen, dass noch ein dritter Stoff in die Zusammensetzung der Zellwand eingeht, und dieser Körper ist aller Wahrscheinlichkeit nach das *Saponin*.

Bei *Radix Sap. Levant.* findet sich noch ein farbstoffaufnehmender Körper, wahrscheinlich ein *Chromogen*. Der Zellinhalt aller Seifenwurzeln ist löslich in Wasser, verdünntem Alkohol, verdünnten Alkalien und Säuren, unlöslich in Aether etc. Der Zellinhalt der *Rad. Sap. rubrae* und *albae* löst sich in Kalilauge mit gelber Farbe; jener der *Rad. Sap. Levantic.* nimmt Farbstofflösungen an; jener der *Rad. Sap. albae* und *Levantic.* giebt die Zuckerreaction; der von *Rad. Sap. albae* enthält zum Theil Stärkemehlkörnchen.

Den grössten Theil des Zellinhaltes bildet nach dem Verf. bei allen Seifenwurzeln das *Saponin*, vielleicht neben Pflanzenleim, jedenfalls aber in Verbindung mit einem *Chromogen* und Proteïnsubstanzen; bei *Rad. Sap. Levantic.* und *albae* überdies in Verbindung mit einer reducirenden Substanz (vielleicht Zucker, der von Rochleder in der *Rad. Sap. Levant.* nachgewiesen wurde). *Rad. Sap. albae* allein enthält geformtes *Amylum*. (*Buchner's Neues Repert. Bd. 15. S. 15. 1866.*)

Ueber das Wesen der Zuckerharnruhr,

von Max v. Pettenkofer und Karl Voit.

Die Verff. haben einen exquisiten Fall von Zuckerharnruhr benützt, um durch eingehende Verfolgung der dabei stattfindenden Zersetzungsprocesse eine nähere Einsicht in diese bis jetzt räthselhafte und theoretisch wichtige Krankheit zu gewinnen.

In jedem thierischen Organismus wird normal Zucker erzeugt, namentlich in der Leber, den Muskeln, der Milch, ohne dass derselbe als solcher vorgebildet aus der Nahrung stammt.

Die Frage, ob der bei der Zuckerharnruhr auftretende Zucker

ein Rest des schon im gesunden Zustande vorhandenen, aber in Folge einer krankhaften Veränderung in der Oxydation nicht weiter zerstörten Zuckers ist, oder ob er abnorm in so grossen Mengen entsteht, dass der in normaler Menge aufgenommene Sauerstoff zu seiner Verbrennung nicht hinreicht, sollte ein von den Verff. angestellter Respirationsversuch entscheiden.

Der Kranke, welcher den Verff. zur Verfügung stand, hat täglich durch den Harn 644 Grm. Zucker, durch die Haut und Lungen 795 Grm. Kohlensäure entfernt und 792 Grm. Sauerstoff von Aussen aufgenommen. Was die Einnahme von Sauerstoff und die Ausgabe von Kohlensäure anlangt, so pflegen diese Mengen auch bei einem gesunden erwachsenen Menschen unter gewöhnlichen Verhältnissen vorzukommen. Wollte man die zweite der oben aufgestellten Ansichten für allein richtig halten und annehmen, es sei die Oxydation im Körper des Diabetikers eine völlig ungestörte, so würde man einen Irrthum begehen, denn es ist sehr zu berücksichtigen, dass der Kranke bei der Einathmung der 792 Grm. Sauerstoff eine ganz gewaltige Masse von Nahrung in sich aufnimmt, die ein Gesunder auf die Dauer gar nicht bewältigen könnte und bei der er viel mehr Kohlensäure exhalirt, als ersterer; würde der Diabetiker nur so viel essen, als ein Gesunder, so würde er weniger Sauerstoff verbrauchen und weniger Kohlensäure ausscheiden, d. h. er würde sich wie ein Hungernder befinden. Nach den Erfahrungen der Verff. erhält der Diabetiker bei der gewöhnlichen Nahrung viel zu wenig Sauerstoff in seinen Körper; um die nothwendige Sauerstoffzufuhr zu erreichen, muss der Kranke daher sehr viel Nahrung verzehren, welche dann durch die normale Sauerstoffmenge nicht ganz oxydirt werden kann, so dass ein ansehnlicher Theil auf halbem Wege stehen bleibt, der den Körper nicht bis zu Kohlensäure und Wasser verbrannt, d. h. als Zucker, verlässt. Die Verff. haben durch Versuche gefunden, dass der Zucker des Kranken nicht verschwindet, wenn man auch reines Fleisch und Fett ohne Kohlenhydrat als Nahrung anwendet; bei einer solchen Nahrung können noch 300 Grm. Zucker ausgeschieden werden, welcher also in diesem Falle sowohl aus dem Fette, als auch aus dem Eiweiss (durch Spaltung desselben) hervorgehen muss. Giebt man zu dieser Nahrung Kohlenhydrat hinzu, so wird die Zuckermenge im Harne beträchtlich vermehrt; denn es entsteht ja schon bei der Fleisch- und Fettnahrung mehr Zucker, als verbrennen kann. Bei Hunger und Fleischnahrung ist das Verhältniss der aus der Luft aufgenommenen Sauerstoffmenge zu der in der exspirirten Kohlensäure enthaltenen etwa wie 100:75, bei Verbrennung von Kohlenhydraten, wie 100:120. In den Versuchen der Verff. war das Verhältniss wie 100:73; es ist also in diesem Falle eine Oxydation der mit der Nahrung eingeführten Kohlenhydrate nicht möglich gewesen und der aus den Kohlenhydraten entstandene Zucker müsste völlig und ohne eine Aufgabe im Organismus erfüllt zu haben, wieder durch die Nieren abgeschieden werden. Beim Diabetiker ist ein Missverhältniss zwischen der Menge des erzeugten Zuckers und des aufgenommenen Sauerstoffs vorhanden, und wenn man annimmt, dass die

in normaler Zahl vorhandenen Blutkörperchen bei Diabetes in geringerem Maasse die Fähigkeit haben, Sauerstoff zu binden, so lassen sich die Erscheinungen dieser Krankheit erklären.

Bei einem Gesunden wird das als solches in der Nahrung vorhandene, oder nach Abspaltung von Stickstoff aus dem Eiweiss entstandene Fett weiter umgewandelt und dann mit den Kohlenhydraten der Nahrung, wenn kein Ansatz von Fett im Körper erfolgt, zu Kohlensäure und Wasser oxydirt. Beim Diabetiker kann der aus dem Fett und den Kohlenhydraten sich bildende Zucker wegen des Missverhältnisses des aufgenommenen Sauerstoffs zur Masse der eingeführten Nahrung nicht verbrannt werden.

Bei einem Anämischen, bei dem alle Organe in Folge der geringen Blutmenge leiden, kann im Gegensatze zum Gesunden und Diabetiker nur wenig Material im Darme verdaut und im Körper umgesetzt werden; das als solches verzehrte oder aus dem Eiweiss abgespaltene Fett wird bei für ihn überreichlicher Nahrung nicht weiter verwandelt, sondern angehäuft, weshalb bei Anämischen meist Ablagerungen von aus dem Eiweisse hervorgegangenem Fette in den Organen angetroffen werden. (*Buchner's Neues Repert. Bd. 15. S. 1. 1866. — Sitzungsber. d. k. b. Akad. d. Wissensch. II. 3. Heft. 1865.*)

Ueber eine neue Methode der Schwefelbestimmung in organischen Körpern durch Verbrennung mit Sauerstoff und Bleisuperoxyd,

von C. M. Warren.

Mit Bezugnahme auf seine frühere Arbeit über die organische Elementaranalyse durch Verbrennen im Sauerstoffstrome (vergl. *Centralbl. 1865. S. 401*) beschreibt der Verf. jetzt diejenigen Abänderungen seines Verfahrens, die bei der Analyse leicht flüchtiger schwefelhaltiger Körper nöthig sind.

Der hintere Theil des Verbrennungsrohres wird zwischen a und b auf eine Länge von 10—12 Zoll mit reinem Asbest gefüllt. Der Raum zwischen b und c bleibt frei. Bei c befindet sich ein Asbestpfropf, an welchen sich zwischen c und d eine 3—4 Zoll lange Säule eines Gemisches von reinem Asbest mit Bleisuperoxyd anschliesst. Endlich befindet sich bei d abermals ein Asbestpfropf. Da die bei der Verbrennung sich bildende schweflige Säure von dem Bleisuperoxyd absorbirt und schliesslich auch bestimmt werden soll, so ist es gut, wenn man den Asbestpfropf bei c fest genug macht, um das Hindurchfallen einzelner Theilchen des Bleisuperoxyds zu vermeiden. Anderenfalls muss

man nochmals die ganze in der Röhre befindliche Füllung der weiteren Behandlung unterwerfen. Die Mischung des Bleisuperoxyds mit Asbest hat nur den Zweck, die Bildung eines Kanals vermeiden zu können, weil sonst die Absorption der schwefligen Säure nicht so vollständig sein würde. Von einer solchen Mischung genügt indess schon eine kurze Säule, um eine vollständige Absorption zu sichern.

Die Verbrennung wird genau so vorgenommen, wie bei der Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff, allein mit der Ausnahme, dass man den Theil der Röhre, in welchem sich das Bleisuperoxyd befindet, nur soweit erhitzt, dass sich kein Wasser darin condensiren kann, ohne dass dabei das Bleisuperoxyd eine Zersetzung erleidet.

Nach beendigter Verbrennung und nach Abkühlung der Röhre wird das Gemenge von Asbest und Bleisuperoxyd vorsichtig aus der Röhre heraus und in ein Becherglas gebracht, in welchem man es mit einer starken Lösung von doppeltkohlensaurem Natron unter häufigem Umrühren in Berührung lässt. Die Verbrennungsröhre taucht man gleichfalls bis etwas über den Punkt c, an welchem der Asbestpfropf sich befand, in eine ähnliche Lösung von doppeltkohlensaurem Natron, lässt ebenfalls 24 Stunden stehen, vereinigt dann beide Salzlösungen, nachdem man die Verbrennungsröhre noch sorgfältig mit Wasser ausgewaschen hat, filtrirt, wäscht aus, concentrirt das Filtrat und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbarium. Als Belege zu seiner Methode führt der Verf. zwei Analysen von Schwefelkohlenstoff an, die folgende Resultate gaben: gef. 15,61 — 15,73 C, 83,70 — 84,05 S; ber. 15,79 C, 84,21 S. Analysen von wasserstoffhaltigen Körpern, die noch veröffentlicht werden sollen, haben gleichfalls zufriedenstellende Resultate ergeben. (*Sillim. Americ. Journ. 2. Ser. Vol. 41. p. 40. Jan. 1866.*)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Isomerie der Ketone, von A. Popoff. Lässt man die chemische Structur der Säureradicale $C_nH_{2n-1}O$ unberücksichtigt, und betrachtet man die Ketone, wie es schon Gerhardt gethan hat, als Verbindungen dieser Radicale mit den Alkoholradicalen C_nH_{2n+1}, so findet man in der That zwischen den beiden Ketonen $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_3H_7\end{matrix}\right\}$ und $\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\CH_3\end{matrix}\right\}$ eine Verschiedenheit. Bedenkt man aber, dass die Säureradicale selbst nichts Anderes, als Verbindungen der Alkoholradicale C_nH_{2n+1} mit der Gruppe CO sind, so werden die zwei genannten Ketone:

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO\\C_2H_7\end{matrix}\right. \text{ und } \left\{\begin{matrix}C_3H_7\\CO\\CH_3\end{matrix}\right.$$

und ihre Verschiedenheit kann nur durch die Annahme der Verschiedenheit der zwei extraradicalen Affinitätseinheiten des Kohlenstoffatoms erklärt werden. In der That macht Kolbe diese Annahme. Zur Entscheidung dieser Frage hat der Verf. auf verschiedene und entgegengesetzte Weise zwei Portionen von Methylamyl-Aceton dargestellt, nämlich 1. durch die Einwirkung von Zinkmethyl (2 Mol.) auf Caproylchlorür (1 Mol.), und 2. durch die Einwirkung von Zinkamyl (2 Mol.) auf Acetylchlorür (1 Mol.). Die erhaltenen Producte stimmten in ihren Eigenschaften vollkommen überein und lieferten bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure beide Valeriansäure und Essigsäure, so dass die auf verschiedene Weise dargestellten Ketone jedenfalls identisch sind. (*Zeitschrift f. Chemie. Neue Folge. Bd. 1. Hft. 19 u. 20. S. 577.*)

Ueber Aethyldioxysulphocarbonat, von C. Drechsel. Aus einer Lösung von xanthogensaurem Kali erhielten Desains und Debus durch Iod einen Körper, den Letzterer mit dem Namen *Aethyldioxysulphocarbonat* bezeichnete. Betrachtet man die Xanthogensäure als sog. Wasserstoffsäure, so lässt sich der fragliche Körper empirisch als das chlorähnliche Radical dieser Säure betrachten, welches durch das stärkere Chlor oder Iod in Freiheit gesetzt wird:

$$2\,(Ka, \Theta_2H_5, \Theta, \Theta S_2) + Cl_2 = 2\,KaCl + (\Theta_2H_5, \Theta, \Theta S_2)_2$$

Aethyldioxisulphocarbonat

analog $2\,KaI + Cl_2 = 2\,KaCl + I_2$.

Ist diese Ansicht richtig, so muss sich der genannte Körper direct mit Kalium oder Natrium zu xanthogensauren Salzen verbinden. Dies ist in der That der Fall, wenn man Aethyldioxysulphocarbonat in absolutem Alkohol löst und etwas Kalium oder Natrium zusetzt. Unter stürmischer Reaction scheidet sich eine gelbe Substanz in solcher Menge ab, dass die Flüssigkeit fast zu einem Brei gesteht. Man löst diese Masse in Alkohol und erhält beim Verdunsten im Vacuum gelb bis braungefärbte Krystalle von xanthogensaurem Kali, die jedoch durch eine geringe Menge einer braunen Substanz verunreinigt sind. Indess lassen ihre Eigenschaften keinen Zweifel an ihrer Beschaffenheit zu. Ihre Bildung geschieht nach folgender Gleichung:

$$(\Theta_2H_5, \Theta, \Theta S_2)_2 + Ka_2 = 2\,(\Theta_2H_5, \Theta, \Theta S_2)Ka.$$

(Zeitschr. f. Chemie. Neue Folge. Bd. 1. Heft 19 u. 20. S. 583.)

Jamaicin identisch mit Berberin, von Prof. Dr. J. Gastell. Die Eigenschaften des Jamaicins studirte der Verf. an einem Präparate, welches vor 40 Jahren von dem Apotheker Hüttenschmidt dargestellt worden war, und fand dieses Jamaicin als ein gelblich bräunliches krystallinisches Pulver, geruchlos, bitter schmeckend, in kaltem Wasser und Weingeiste etwas schwer, dagegen ziemlich leicht in siedendem Weingeiste und Wasser löslich. Aus der weingeistigen Lösung wird das Alkaloid durch Aether in gelben Flocken gefällt. Beim Erhitzen auf dem Platinbleche schmilzt das Jamaicin zu einer braunrothen Flüssigkeit, verkohlt dann unter Verbreitung widrig riechender Dämpfe und verbrennt endlich bis auf eine geringe Spur unorganischer Salze.

Kali und *Ammoniak* färben eine Lösung des Jamaicins röthlichbraun.

Salpetersaures Silberoxyd erzeugte einen gelben, aus mikroskopisch feinen Nadeln, salpetersaurem Salze und wenig amorphen Flocken bestehenden Niederschlag. Der amorphe Theil des Niederschlags bestand aus Chlorsilber; es enthielt daher das Jamaicin eine kleine Menge chlorwasserstoffsaures Salz.

Essigsaures Bleioxyd bewirkte in der wässrig verdünnten Lösung keine Veränderung. Winkler führt *(Centralbl. 1840. S. 120)* an, dass Jamaicin durch Bleizuckerlösung gefällt werde.

Goldchlorid gab einen gelbbraunen amorphen Niederschlag.

Platinchlorid erzeugte einen orangegelben gelatinösen Niederschlag, der beim Erwärmen feinflockig wurde.

Saures chromsaures Kali bewirkte in den Lösungen des Jamaicins einen gelben gelatinösen Niederschlag; eine sehr verdünnte siedende Lösung gab, mit diesem Reagens versetzt, schnell filtrirt, beim Erkalten feine prismatische Krystalle.

Iodkalium fällt die Lösung gelb.

Cyankalium bewirkte einen rothgelben Niederschlag.

Schwefelcyankalium und *Kaliumeisencyanür* erzeugten gelbe Fällungen.

Unterschwefligsaures Silberoxyd-Natron gab einen gelben Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen löste und beim Erkalten sich in feinen sternförmig gruppirten Nadeln ausschied. Bei längerem Erhitzen der Flüssigkeit erfolgte Zersetzung unter Ausscheidung von Schwefelsilber.

Gerbsäure bewirkte eine blassgelbe feine Fällung.

Verdünnte Schwefelsäure zu einer nicht zu schwachen Lösung des Jamaicins gesetzt, erzeugte eine starke, gelbe, krystallinische Ausscheidung.

Verdünnte Salzsäure und *Salpetersäure* bewirkten ebenfalls Ausscheidungen gelber, aus feinen Nadeln bestehender Salze.

Eine weingeistige Lösung von Iodkalium, mit einigen Tropfen *Iodtinctur* und etwas *Iodwasserstoffsäure* vermischt, wurde einer siedend heissen weingeistigen Lösung von

Jamaicin zugesetzt. Während des Erkaltens schieden sich lange feine Nadeln von iodwasserstoffsaurem Jamaicin und kleine starkglänzende, schwarzgrüne Blättchen aus, welche unter dem Mikroskope eine dendritische Form zeigten und das Licht fast vollkommen polarisirten.

Die angeführten Eigenschaften des Jamaicins, das Verhalten gegen Reagentien, die Bildung schwerlöslicher Salze mit Schwefel-Säure und Salpetersäure, sowie eines Substitutionsproductes durch Iod weisen mit grosser Klarheit auf eine Identität mit Berberin hin.

Der Verf. unternahm zur weiteren Begründung seiner Ansicht die Analyse des Platindoppelsalzes.

0,1380 Grm. bei 100° getrocknetes salzsaures Jamaicin-Platinchlorid gaben: 0,0245 Pt oder 17,75 p. c.

Die Formel des *Berberin-Doppelsalzes* von Perrins $C_{40}H_{17}NO_8$, ClH + $PtCl_2$ verlangt 18,26 p. c.; gefunden 18,13 p. c. Perrins, 17,54 p. c. Stenhouse.

So geht denn aus der Untersuchung mit Gewissheit hervor, dass das in der gelben Wurmrinde, *Cortex Goeffroeae jamaicensis Bg., Cort. Geoffr. flavus Martiny*, enthaltene Alkaloid nichts Anderes ist, als Berberin. *(Buchner's Neues Repertorium Bd. 14. S. 211.)*

Analyse eines Natron-Säuerlings von Nassau a. d. Lahn, von Dr. F. Muck. Das Wasser stammt von einer Quelle in der Nähe der Stadt Nassau und bietet das Bemerkenswerthe dar, dass es einen relativ hohen Mangangehalt (Mangancarbonat) in Bezug auf das gleichzeitig vorhandene Eisenoxydulcarbonat zeigt.

Es giebt nur wenige Mineralwässer, in denen das Mangan gegen Eisen vorwiegt; nach dem Verf. sind dies stets nur solche Wässer, welche entweder gar nicht zu den sogenannten alkalischen Wässern zu rechnen sind, oder aber, wenn dies der Fall, sind es dann Wässer von weit geringerem Gehalte an kohlensaurem Alkali, und dann meist einem gleichzeitig weit grösseren an Schwefelsäure, welch letzterer die Annahme von Mangancarbonat kaum zulässig erscheinen lassen dürfte.

Das Wasser ist frisch geschöpft vollkommen klar, trübt sich beim Stehen an der Luft bald bräunlich, hat eine mittlere Temperatur von 16° und das spec. Gew. 1,00122.

Die in wägbarer Menge vorhandenen Bestandtheile sind:

	In 100 Theilen	In 7680 Gran = 1 Pfd.
Kohlensaures Natron	1,06616	8,18811
Kohlensaurer Kalk	0,31421	2,41313
Kohlensaure Magnesia	0,21065	1,61780
Kohlensaures Eisenoxydul	0,00274	0,02104
- Manganoxydul	0,00676	0,05191
Chlornatrium	0,11439	0,87851
Schwefelsaures Natron	0,02793	0,21050
- Kali	0,03480	0,26942
Thonerde	0,00060	0,00461
Phosphorsäure	0,00083	0,00637
Kieselsäure	0,01088	00,8356
Summe der festen Bestandtheile	1,78945	13,74496
Freie und halbgebundene Kohlensäure	1,32178	10,15127 = 21,480 C.-Zoll.
Organische Substanz	Spur	Spur

Iod, Brom, Fluor, Lithion, Baryt und Strontian waren selbst in grösseren Wassermengen nicht nachzuweisen. *(Journ. f. prakt. Chem. Bd. 96. Heft 8. S. 459.)*

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 25. Neue Folge. 11. Jahrg. 20. Juni 1866.

Inhalt. Affinität und Wärme, von H. Sainte-Claire Deville. — Ueber das Melanin, von W. Dressler und A. Pribram. — Ueber einige Derivate des Mesitylens, von R. Fittig. — Ueber Bromölsäure, von Overbeck. — Ueber Amidodracylsäure und Amidobenzoësäure, von P. Geitner und F. Beilstein. — Ueber den Milch- und Essigsäuregehalt des Bieres, von Prof. Dr. A. Vogel. — Pikrinsäure als Reagens auf Blausäure, von Prof. Dr. A. Vogel.

Affinität und Wärme,

von H. Sainte-Claire Deville.

Die moderne Naturwissenschaft strebt darnach, die physikalischen und chemischen Kräfte zu identificiren; alle Zahlenbestimmungen, zu denen man gelangt ist, bestätigen die Aequivalenz derselben. Auch die Affinität und die Cohäsion werden sich dieser Identification nicht entziehen, und schon die mechanische Theorie zieht sie direct in den Kreis ihrer Betrachtungen, so dass bald das Ungewisse und Geheimnissvolle, mit welchem diese Kräfte noch umgeben sind, verschwinden dürfte.

Man darf sich nicht verhehlen, dass das Studium der letzten Ursachen der Erscheinungen, welche wir beobachten und messen, von einer eigenthümlichen Gefahr begleitet ist. In Ermangelung einer jeden scharfen und von den eigentlichen Thatsachen unabhängigen Definition führt uns dieses Studium öfter, als wir es denken, zu einer *petitio principii*, indem wir uns mit Scheinerklärungen begnügen, die vor einer strengen Kritik keinen Bestand haben können. So gilt z. B. die Affinität bis zum heutigen Tage noch als eine verborgene Ursache, eine Art Lebenskraft, auf welche man alle unverständlichen Thatsachen zurückbezieht, die man danach als erklärt betrachtet, während sie doch eigentlich nur classificirt, und oft schlecht classificirt sind. Ebenso ist die katalytische Kraft ein beliebtes Erklärungsmittel für viele sehr

dunkle Erscheinungen *, allein in Wahrheit werden diese dadurch nur dunkler und unklarer, dass man sie en bloc auf eine gänzlich unbekannte Ursache zurückbezieht. Ohne Zweifel glaubte man sie dadurch in eine Kategorie zu bringen, dass man ihnen denselben Namen gab. Aber die Berechtigung dieser Classification lässt sich nicht beweisen. Giebt es wohl etwas Willkührlicheres, als die katalytischen Erscheinungen, welche durch Platinmohr und concentrirte Schwefelsäure eingeleitet werden, neben einander in eine Reihe zu stellen? Solche Erscheinungen werden vielleicht später in ganz verschiedener Weise Erklärung finden, je nachdem sie entweder unter dem Einflusse einer ausserordentlich porösen Substanz, wie der Platinmohr, oder eines mit grosser chemischer Energie begabten Stoffes, wie die concentrirte Schwefelsäure, von Statten gehen.

Man muss daher von allen diesen unbekannten Ursachen absehen, zu denen man ja doch nur greift, weil man die Wirkungen nicht messen kann, im Gegentheile muss unser ganzes Bestreben darauf gerichtet sein, numerische Bestimmungen für diese Wirkungen aufzufinden.

Die Affinität und die Wärme treten bei unseren chemischen Theorien immer in den Vordergrund. Die Affinität entzieht sich einer Erklärung gänzlich, gleichwohl betrachten wir die chemische Verbindung als ihre Wirkung. Ein näheres Eingehen auf die physikalischen Umstände, welche die Erscheinungen der Affinität begleiten, giebt uns aber eine Reihe messbarer Phänomene an die Hand. Die Wärme, sagt man, hebt die Affinität auf; wenn wir daher die Zersetzung der Körper unter dem Einflusse der Wärme, welche wir nach Menge, Arbeit, Temperatur und lebendiger Kraft messen können, studiren, so werden wir bald einsehen, wie lohnend dieser Weg ist, indem man dabei keiner Hypothese, keiner unbekannten Kraft bedarf, die selbst einer Maasseinheit entbehrt, auf welche man ihre Wirkungen beziehen kann.

Zunächst kommt es darauf an, die chemische Verbindung zu definiren. Beim gegenwärtigen Zustande der Wissenschaft ist es nöthig, dass eine solche Definition auch die Lösung mit einschliesst. In der That bilden die Erscheinungen der Lösung und der Verbindung eine continuirliche Reihe, die man nicht beliebig an irgend einem Punkte durchbrechen darf. Es ist bekannt, welche endlosen Discussionen über diesen Gegenstand geführt worden sind, z. B. bezüglich der Legirungen, der Salze, der Säuren, der starken Basen und deren Einwirkung auf Wasser, Alkohol u. dergl. Der sicherste Schluss, den man hieraus ziehen kann, ist der, dass es zwischen der wahren Lösung und der eigentlichen Verbindung alle möglichen Zwischenstufen geben muss. Versucht man die Vorstellungen, welche gegenwärtig von der chemischen Verbindung gebräuchlich sind, so gut als möglich zu for-

* Dasselbe gilt auch von den neuerlich entdeckten Kräften der Diffusion, der Lösung, der Krystallbildung, sowie von allen anziehenden und abstossenden Kräften, die man ins Spiel bringt, um die Erscheinungen der Erwärmung, der Ueberschmelzung, der Elektricität etc. zu erklären.

muliren, so wird man am besten thun, dieselbe als eine „*Zustandsänderung*“ zu erklären. Wenn zwei mit einander in Berührung kommende Körper ihren Zustand ändern, so verbinden sie sich. Diese Zustandsänderung macht sich durch eine neue physikalische oder chemische Eigenschaft kenntlich, welche die Entstehung einer neuen Verbindung anzeigt. Die physikalischen oder chemischen Eigenschaften unterscheiden die Verbindung von den Gemengen. Um z. B. zu entscheiden, ob die Luft ein Gemenge oder eine Verbindung ist, hat man die physikalischen und chemischen Eigenschaften ihrer Bestandtheile sowohl, als auch ihre eigenen studirt. Die letzteren hat man gewissermaassen als das Mittel der ersteren erkannt, und daraus geschlossen, dass der Stickstoff und der Sauerstoff, wenn sie mit einander unter gewöhnlichen Umständen in Berührung kommen, keine Wirkung auf einander äussern, und dass demnach auch der Zustand dieser Gase keine Veränderung erleidet. Somit ist die Luft ein Gemenge und keine Verbindung.

Wenn wir nun aber jene Definition der Verbindung festhalten, so fragt es sich, was wir unter der eigenthümlichen Art von Verbindung verstehen wollen, welche man mit dem Namen „Lösung“ bezeichnet. Es existirt offenbar ein auffallender Unterschied in den Wirkungen, welche man erhält, wenn man Kali in Schwefelsäure, oder wenn man Kochsalz in Wasser löst. In beiden Fällen ist eine Zustandsänderung vorhanden; allein dieselbe ist im ersten Falle ungleich frappanter, als im letzteren. Die Verbindung der Schwefelsäure mit dem Kali hat das Auftreten ganz neuer chemischer Eigenschaften zur Folge, während bei der Auflösung des Kochsalzes in Wasser die chemischen Eigenschaften beider Substanzen sich nicht wesentlich ändern. Die Aenderung beschränkt sich im letzteren Falle zunächst auf eine Verflüssigung des Salzes, welche von einer Wärmebindung begleitet ist, und dann auf eine Contraction. Beides sind nur physikalische Erscheinungen, und demnach würde die Lösung namentlich durch eine Aenderung physikalischer Zustände charakterisirt sein; allein man darf doch dieser Unterscheidung keinen exclusiven Werth beilegen; wie wir durch die Untersuchungen Heinrich Rose's wissen, besitzen sehr verdünnte Lösungen von alkalischen Carbonaten oder von Borax wesentlich andere chemische Reactionen als concentrirte. Diese Bemerkung genügt, um ein für alle Mal zu zeigen, dass die Zustandsänderungen nicht in zwei wesentlich verschiedene Kategorien getheilt werden dürfen, und das ssomit ein scharfer Unterschied zwischen Lösung und Verbindung wegfällt.

Wenn man zwei Gase mit einander in Berührung bringt, so verbreiten sie sich in einander. Darf man diese Erscheinung, welche unter dem Namen Diffusion bekannt ist, mit der Lösung zweier Flüssigkeiten vergleichen? Bringt man geschmolzenen Phosphor und Schwefelkohlenstoff, Oele und Aether, Chlorcalciumlösung, Essigsäure etc. und Wasser zusammen, so erhält man auffallende Aenderungen des physikalischen Zustandes, welche hauptsächlich in einer Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur und in einer Abänderung

der Dichte bestehen, es können also in solchen Fällen die physikalischen Eigenschaften der Lösungen mehr oder weniger modificirt werden, ohne dass die chemischen eine wahrnehmbare Veränderung erleiden. Nicht so mit den Gasen. Der Versuch lehrt uns, dass Gase sich nicht ohne Bindung oder Entwickelung von Wärme vereinigen (Kohlenoxyd und Chlor, Wasserstoff und Chlor im zerstreuten Tageslichte). Allemal aber, wenn eine Wärmeentwickelung wahrgenommen werden kann, ändern sich auch die chemischen Eigenschaften der Gase; und überdies lehrt uns das Gesetz von Gay-Lussac, dass Gase, welche sich bei der Verbindung zusammenziehen, nicht in derselben Weise eine Volumenveränderung erleiden, wie Flüssigkeiten, welche sich lösen. Das Volumen der gasförmigen Verbindung ist immer ein Bruchtheil, und mitunter ein kleiner, von den Volumen der Elemente. Auch ist die Contraction, wenn sie eintritt, nicht nur ein Anzeichen für den Eintritt einer chemischen Verbindung, sondern man kann auch unmittelbar aus ihr die Zusammensetzung ableiten. Nichts Aehnliches zeigt sich bei der Lösung von Flüssigkeiten. Hier sind die Contractionen einem einfachen Gesetze nicht unterworfen. Auch lässt sich aus ihnen nie eine Aenderung der chemischen Eigenschaften der flüssigen Elemente, welche sich in der Lösung durchdringen, voraussagen. Ebensowenig deuten die Wärmeerscheinungen, welche bei der Lösung von Flüssigkeiten auftreten können, mit Sicherheit auf eine Aenderung des chemischen Zustandes hin.

Erwägt man, dass die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Körper nicht in bestimmterer Weise von einander unterschieden werden können, als die Erscheinungen der Verbindung und Lösung, so folgt, dass die Diffusion der Gase wesentlich von der Lösung der Flüssigkeiten verschieden ist, dass immer, wenn bei der Mengung zweier Gase ein calorischer Effect beobachtet wird, auch eine Zustandsänderung, d. h. eine Verbindung stattfindet.

Bei der Auflösung fester Körper in Flüssigkeiten treten complicirtere Erscheinungen auf. Es kommt hierbei vor Allem die latente Schmelzungswärme in Frage. Der Verf. hat sich in seiner Untersuchung zunächst auf die Bestimmung der calorischen Effecte beschränkt, welche bei der Lösung flüssiger Körper auftreten. Im Allgemeinen erleiden zwei Körper, welche sich gegenseitig lösen, eine Contraction. Hat man von irgend einem Körper eine Menge, welche gleich der Gewichtseinheit ist, und kennt man dann das Gesetz, nach welchem sich derselbe durch die Wärme ausdehnt, so kann man die Temperatur berechnen, bei welcher sich sein Volumen um einen gewissen Bruchtheil vermindert; und wenn auch die spec. Wärme innerhalb der Versuchsgrenzen bekannt ist, so lässt sich die Wärme, welche dieser Volumenverminderung entspricht, finden. Man kann daher diejenige Wärmemenge bestimmen, welche erforderlich ist, um eine gegebene Veränderung der Dichte zu bewirken; dies ist die Contractionswärme.

Man denke sich Wasser und Schwefelsäure von 0^0 in einem kugelförmigen Ballon, der oben mit einem vollkommen cylindrischen Halse

versehen ist, übereinander gelagert, wobei man annimmt, dass die einander berührenden Oberflächen durch ein leicht zu überwindendes Hinderniss, z. B. durch ein Spinnengewebe, getrennt sind, und dass ferner das athermane Gefäss weder fähig ist, sich zu erhitzen, noch abzukühlen, mit anderen Worten, dass seine spec. Wärme = 0 ist. Der Flüssigkeitsspiegel steht im Halse bei A. Man menge nun die beiden Flüssigkeiten in unendlich kurzer Zeit und vollständig. Die Temperatur erhöht sich und nimmt sofort ihr Maximum an, welches durch ein Thermometer im Innern der Flüssigkeit, dessen Gewicht zu vernachlässigen ist, angegeben wird. Diese Temperatur sei t^0. In demselben Augenblicke (die Temperatur als unveränderlich vorausgesetzt) ist aber auch der Flüssigkeitsspiegel im Halse gesunken. Er steht jetzt bei B. Endlich kühlt sich das Säuregemisch zur ursprünglichen Temperatur 0^0 ab und in Folge dessen wird sich sein Volumen abermals verändern, so dass schliesslich der Flüssigkeitsspiegel im Halse bei C steht. Der Inhalt des cylindrischen Raumes AC dividirt durch das ursprüngliche Volumen V beider Flüssigkeiten stellt die Contraction dar. Nennt man v das Volumen der Säure nach der Mischung, so erhält man für die Contraction den Werth: *

$$1 - \frac{v}{V}$$

Was oben Contractionswärme genannt wurde, wird also hier diejenige Wärmemenge sein, welche nöthig ist, um die Flüssigkeit vom Volumen v wieder auf V zu bringen. Kennt man den Ausdehnungscoefficienten k der Flüssigkeit (deren Gewicht m sein mag) zwischen 0^0 und einer Temperatur ϑ (etwas höher als t), und nimmt man an, dass die spec. Wärme der Flüssigkeit innerhalb dieser Temperaturgrenzen constant ist, so hat man für die Contractionswärme Q den Werth:

$$Q = \left(\frac{V}{v} - 1\right)\frac{m}{k}$$

und für die Temperatur ϑ, bei welcher die Flüssigkeit ihr ursprüngliches Volumen wieder annimmt:

$$\vartheta = \frac{1}{k}\left(\frac{V}{v} - 1\right)$$

Der Verf. hat die Contractionswärme einer grossen Anzahl von Flüssigkeiten, welche durch Verbindung oder Lösung zweier Flüssigkeiten erhalten werden, bestimmt, z. B. von Schwefelsäure, Wasser, und verschieden verdünnter Natronlösung, von Wasser und Alkohol, von Wasser und Essigsäure, von Wasser und Ameisensäure. Als das Resultat hat sich Folgendes ergeben:

1. Wenn zwei Flüssigkeiten sich verbinden oder lösen und ein gleichfalls flüssiges Product geben, so ist die höchste Temperatur, die

* Ist S der Querschnitt des Cylinders, so ist $V - v = AC + S$.

dabei erzeugt wird, im Allgemeinen kleiner, als die Temperatur ϑ, welche durch die Contraction entstehen könnte, wenn die Flüssigkeit sämmtliche Wärme, die dieser Contraction entspricht, entwickelte.

2. Demnach ist die bei solchen Lösungen oder Verbindungen auftretende Wärme immer kleiner, als die Contractionswärme. Es folgt daraus, dass in allen oben citirten Fällen allein schon die Thatsache der Contraction genügt, um die Wärmeentwickelung bei dieser Art chemischer Verbindungen zu erklären. Ein Theil dieser durch die Contraction entwickelten Wärme wird in der neuen Verbindung latent und spielt darin eine wichtige, bald näher zu besprechende Rolle. * Diese für das Thermometer verlorene Wärme π lässt sich als ein Bruchtheil der Contractionswärme ausdrücken, wenn man annimmt, dass die spec. Wärme der Flüssigkeit zwischen den Temperaturen 0 und ϑ unveränderlich ist, was freilich, wenn ϑ nicht sehr klein ist, niemals stattfindet. Sie wird unter dieser Voraussetzung

$$\pi = 1 - \frac{t}{\vartheta}$$

Bei ein und derselben Flüssigkeit kann man die Temperaturen nahezu als proportional mit den lebendigen Kräften oder mit dem Quadrat der Geschwindigkeit in den Molekülen, deren Bewegung die Wärme hervorbringt, ansehen. Die Zahl π stellt dann den Theil dieser lebendigen Kraft dar, welcher im Momente der Verbindung oder der Lösung nicht verbraucht worden ist. Es ist derjenige Theil der Contractionswärme, welcher in dem Producte der Reaction latent geblieben ist, und π ist positiv. Der Verf. ist bei seinen Untersuchungen nur auf eine einzige Ausnahme gestossen, nämlich bei der Bildung von

---

* Die absorbirte Wärme hat dazu gedient, um die Flüssigkeiten von dem ursprünglichen Volumen, welches dem Niveau A und der Temperatur ϑ entspricht, auf das Niveau B und die Temperatur t zu bringen. Sie wird angezeigt durch den Temperaturunterschied $\vartheta - t$. Die Flüssigkeit hat sich also selbst in Folge der Verbindung zusammengedrückt. Wenn man den Compressions-Coefficienten zwischen ϑ und t und die spec. Wärme C zwischen denselben Temperaturen kennte, so würde man mittels dieser Grössen und der Masse m das Gewicht P berechnen können, mit dem man die Flüssigkeit in A belasten müsste, um sie bis auf das Niveau B herabzudrücken. Die Zahl der Kilogrammeter, wenn man dieses Gewicht mit der Länge A B multiplicirt, würde dann der Arbeit entsprechen, die gleich der Wärmemenge $(\vartheta - t)mC$ ist, und man hätte somit einen Weg, das mechanische Aequivalent der Wärme auf chemischem Wege zu bestimmen. Um derartigen Bestimmungen die nöthige Schärfe zu geben, müsste man die Aenderungen der spec. Wärme C nicht nur zwischen den Temperaturen ϑ und t, sondern auch zwischen den Druckgrenzen 1,033 Kilo (wenn man in offenen Gefässen arbeitet) und $\frac{P}{S}$ kennen. Das Gesetz der ersteren lässt sich auf gewöhnlichem Wege finden, und was das der letzteren betrifft, so könnte man es bestimmen, indem man die Flüssigkeiten bei gewöhnlichem Atmosphärendrucke und beim Drucke $\frac{P}{S}$ in Thermometerröhren schliesst, und ihre Abkühlungsgeschwindigkeit misst. Unter diesen Bedingungen würde man das mechanische Aequivalent finden, indem man anstatt der Zusammendrückung der Gase die der Flüssigkeiten benutzt, und die Zusammendrückung nicht durch eine mechanische Kraft, sondern durch eine chemische Reaction ausführen lässt.

schwefelsaurem Natron durch Mischen von verdünnter Schwefelsäure mit verdünnter Natronlösung. Das Salz dehnt sich im Momente seiner Entstehung aus und t wird grösser als θ, so dass π negativ wird, was schwierig zu erklären ist. Allein er hofft durch ein Studium der Erscheinung der Uebersättigung diesen abnormen Fall aufzuklären, sowie auch die Contraction des Wassers durch Erwärmung, oder die Ausdehnung des Wismuths im Momente seiner Erstarrung etc. *

Beim Mischen des ersten Essigsäurehydrates mit Wasser, sowie auch bei den Salzlösungen, findet eine beträchtliche Contraction und gleichzeitig eine Abkühlung der Verbindung oder Lösung statt, was schon Rudberg beobachtet hat. In diesem Falle ist t negativ, und π grösser als 1. Im Augenblicke der Reaction wird nicht nur alle Contractionswärme latent, sondern auch noch sensible Wärme aus der Umgebung. Man vergleiche die Untersuchungen von Bussy und Buignet (*Centralbl. 1865. S. 504*).

Es ist sehr wahrscheinlich, dass Betrachtungen wie diese auch auf feste Körper Anwendung finden würden, wenn deren latente Schmelzungswärme bekannt wäre. Wenn ein fester Körper sich in Wasser löst, so absorbirt er zunächst diejenige Wärmemenge, welche zu seiner Verflüssigung nöthig ist, und ausserdem noch eine gewisse Menge von Wärme, welche mit der Menge des Lösungsmittels zunimmt und zur Ausdehnung und Verbreitung des Körpers in letzterem nöthig ist. (Person hat für das salpetersaure Kali diese Verhältnisse näher bestimmt.) Zur Zahl der behufs der Auflösung in solcher Weise verbrauchten Wärmeeinheiten muss man dann noch die absorbirte Contractionswärme π hinzurechnen, welche nach der oben besprochenen Methode zu bestimmen ist. Je weiter also ein löslicher Stoff in seinem Lösungsmittel vertheilt ist, desto mehr Wärme hat er absorbirt, und diese entweder von der Contraction, oder, falls während der Lösung und Verbreitung Abkühlung eingetreten ist, aus der Umgebung gezogen. Hiernach kann man folgenden anscheinend paradoxen Satz aussprechen: Jeder Körper, welcher sich abkühlt, während er seinen Molecularzustand ändert, wird in Wahrheit wärmer, indem er sich selbst und seiner Umgebung Wärme entzieht. Die latente Wärme, die er besitzt, vermehrt sich um die ganze Wärmemenge, welche entweder durch die Abkühlung oder durch die Verminderung der Contractionswärme verschwunden ist. Diese Wärme ist in Molecularbewegung, oder wenn man will, in Affinität umgesetzt. Sie muss sich vollständig bei dem der Lösung entgegengesetzten Falle (d. i. bei der Concentration) wiederfinden. In dem Kreise von Erscheinungen, welcher die Lösung eines wasserfreien Salzes (z. B. Salpeter) bei gewöhnlicher Temperatur und seine Krystallisation in Folge freiwilliger Verdunstung umschliesst, wird die sämmtliche Wärme, welche von der Umgebung und von der Contraction während der Periode der Lösung und Ausdehnung entlehnt

* Der Erklärung, welche J. Regnauld von den in diese Kategorie gehörigen Erscheinungen gegeben hat *(Centralbl. 1865. S. 598)* giebt der Verf. vor der seinigen den Vorzug.

wurde, während der Concentration und Krystallisation nach aussen wieder abgetreten. Man kann also sagen, dass diese Lösungen alle Wärme, welche das Wasser und das Salz während des Verlaufes der Erscheinung absorbirt haben, enthalten, und demnach wird ein Körper, welcher sich freiwillig abkühlt, in Wahrheit wärmer um die ganze latente Wärme, welche seine Moleküle binden, und es lässt sich begreifen, dass im Zustande ausserordentlicher Verdünnung der Körper durch die bei jedem neuen Zusatze des Lösungsmittels absorbirte Wärme selbst zersetzt werden kann; so lassen sich die durch Dialyse bewirkten Zersetzungen erklären.

Wenn man eine Lösung von zweifach schwefelsaurem Kali in das innere Gefäss eines Dialysators bringt, so trennt sich bekanntlich die Schwefelsäure von dem Salze und passirt zuerst durch die Membran. Zu dieser Zersetzung ist nothwendig eine gewisse Menge von Wärme verbraucht worden. Sehen wir zu, wo dieselbe herkommt. Mischt man Schwefelsäure und schwefelsaures Kali in verdünnter Lösung, so erhitzt sich die Flüssigkeit, allein die auf solchem Wege entwickelte Wärme ist immer kleiner als die nach obiger Methode berechnete Contractionswärme. Es wird also ein Theil derjenigen Wärme, welche während der Contraction hätte sensibel werden müssen, latent, und wenn dieser Theil gross genug ist, tritt Zersetzung durch Diffusion ein; doch reicht diese Wärme nie aus, um das ganze Salz zu zersetzen, wie auch die Versuche Graham's gezeigt haben. Die Erscheinung der Zersetzung durch Diffusion verläuft in ähnlicher Weise continuirlich, wie die Zersetzung der Gase durch die Wärme, und Alles, was der Verf. früher über Dissociation und Spannung gesagt hat, ist auch hier anwendbar.

Im Dialysator hat man sich die Zersetzung in analoger Weise zu erklären. Man bringt wasserhaltiges Chloraluminium (salzsaure Thonerde), ein Salz, welches sich schon durch die geringste Menge Wärme in Salzsäure und Thonerde zersetzt, in das innere Gefäss des Dialysators und in das äussere reines Wasser. Das Salz absorbirt um so mehr Wärme, in einer je grösseren Wassermenge es sich vertheilt, so dass man in einem Augenblick dieselbe als hinreichend gross voraussetzen kann, um, wenn sie in Form von sensibler Wärme den Elementen zugeführt worden wäre, diese augenblicklich von einander zu trennen. In diesem Augenblicke wird die Salzsäure frei und die Thonerde trennt sich davon in höchst fein vertheiltem Zustande, so dass sie die ganze Flüssigkeit, innerhalb der die Zersetzung erfolgte, einnimmt. Sie hat daher auch scheinbar alle Eigenschaften eines gelösten Körpers. Im Dialysator nun dringt die freie Salzsäure durch die Membran und die Thonerde bleibt in scheinbar aufgelöstem Zustande auf der Membran zurück, in Wirklichkeit ist aber der Verlauf der Erscheinung ein wenig anders. Man kann annehmen, dass die Membran aus 2 horizontalen Schichten besteht, einer oberen nur sehr wenig dicken, welche von dem Salze durchdrungen ist, und einer unteren, durch welche das Wasser dringt. Es leuchtet ein, dass in einem solchen Apparate die Lösung der salzsauren Thonerde sehr schnell in unmittelbarer Nähe

eine Schicht findet, in welcher das sich stets erneuernde Wasser im Verhältnisse zum Salze in grosser Menge vorhanden ist. In dieser Schicht wird also die Zersetzung des Salzes durch Diffusion, also durch Wärmeabsorption erfolgen. Das Thonerdehydrat bleibt im colloidalen Zustande auf der Oberfläche zurück und die Salzsäure vertheilt sich im Wasser. Die so entstandene colloidale Schicht wirkt ihrerseits stets wie ein Filter und die Zersetzungserscheinungen können in ihrem Innern weiter von Statten gehen. Allein die Zersetzung durch die Diffusion kann nicht vollständig sein, denn sie variirt im Verhältniss des mit dem Salze in Berührung tretenden Wassers zu der in diesem Wasser vorhandenen freien Salzsäure. Mit anderen Worten: es wird um so weniger Salz zersetzt, je stärker das mit demselben in Berührung tretende Wasser mit Salzsäure beladen ist, welches Verhältniss durch den Verlauf der Erscheinung selbst immer grösser wird. Es verhält sich also Alles genau so, als ob die zur völligen Zersetzung der salzsauren Thonerde nöthige Wärmemenge niemals gleich derjenigen werden könnte, welche durch die Ausdehnung an die Salzmoleküle innerhalb der Versuchsgrenzen übertragen wird. In der That wird auch das Salz durch die Dialyse nie vollständig zersetzt. Es dringt stets etwas salzsaure Thonerde durch die Membran und die Colloide können mittels der Diffusion niemals völlig rein abgeschieden werden.

Dieses Princip hat zahlreiche Anwendungen. Wenn man annimmt, dass sich im Allgemeinen alle Lösungen, welche man ausdehnt, abkühlen, wie dies für eine grosse Zahl durch den Versuch nachgewiesen ist, wenn man ferner auf Grund der Untersuchungen des Verf. über die Contractionswärme annimmt, dass bei jeder Zustandsänderung, die ein steter Begleiter der Lösung ist, Verlust an lebendiger Kraft und folglich Concentration von latenter Wärme innerhalb der gelösten Substanz und der Lösungsmittel eintritt, so wird eine grössere Anzahl von Erscheinungen verständlich, deren Erklärung bis jetzt noch nicht gelungen ist. So lässt sich z. B. der Saft der Bäume in dem Augenblicke, in welchem er sich bewegt und das Wachsen der Vegetabilien einleitet, gewissermaassen als reines Wasser betrachten. Er ist eine so verdünnte Lösung von Kohlensäure und organischen und mineralischen Substanzen, welche dem Samenkorne und dem Boden entzogen sind, dass man alle Moleküle darin als durch angehäufte latente Wärme völlig getrennt ansehen kann. Kommt diese Lösung in das Parenchym der Blätter, wo die Concentration und Modification in Berührung mit den Elementen der Luft von Statten geht, so lässt sich annehmen, dass hier jedes Molecular-Gleichgewicht nach und nach möglich ist, und wenn nun die Circulation die Moleküle zur Concentration oder zur Verbindung bringt, so können die Elemente der Kohlensäure, des Wassers und der mineralischen Stoffe, welche im Safte enthalten sind, sich nach irgend einem, vorher durch die Geschwindigkeit der Saftströmung, die Natur der Blätter und die zum Leben des Gewächses nothwendigen physikalischen Umstände bestimmten Gesetze gruppiren. So sieht man einen Weg, auf welchem sich sehr verschiedene Effecte desjenigen Vegetationsprocesses, den man mit dem Namen „Assimilation" be-

zeichnet, möglichen Falls erklären lassen. Auch die von BERTHELOT zuerst beobachtete Entstehung von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Wasser bei Gegenwart von Kali scheint hierher zu gehören. Das Kohlenoxyd löst sich in der Kalilösung und absorbirt während seiner Ausdehnung* innerhalb der Flüssigkeit eine gewisse Menge Wärme ausser derjenigen, welche es sich von der durch Verlust an lebendiger Kraft im Augenblicke seiner Verflüssigung auftretenden Concentrationswärme ohne Zweifel aneignet. Wegen der geringen Löslichkeit des Kohlenoxyds vermag sich auf einmal nur eine sehr unbedeutende Menge davon in der Flüssigkeit zu vertheilen und es findet daher eine sehr beträchtliche Ausdehnung statt, welche in Folge der Dissociation durch Diffusion den Molekülen dieses Körpers diejenige Wärmemenge gibt, die nöthig ist, um in directe Verbindung mit den Elementen des Kalis zu treten. Während dieser Reaction (sie wickelt sich übrigens mit der ganzen Langsamkeit ab, welche alle chemischen Vorgänge charakterisirt, zu denen eine Lösung nöthig ist, während die reagirenden Substanzen an sich nur eine geringe Löslichkeit besitzen) wird die Wärmemenge gebunden, welche zum Bestehen der Ameisensäure nöthig ist. Sie wird wieder frei, wenn man die Säure durch Platinschwamm zersetzt (BERTHELOT) oder verbrennt (FAVRE und SILBERMANN).

Eine Verbindung entsteht in den meisten Fällen durch Aufhebung einer Bewegung, seltner durch Umwandlung von Wärme in Bewegung. Im ersten Falle wird Wärme frei, im zweiten tritt Abkühlung oder Wärmebindung ein. In diese letzte Kategorie gehören alle diejenigen Körper, für welche der Verf. den Namen: explosive Verbindungen vorgeschlagen hat, d. h. die, welche die durch Absorption von latenter Wärme erlangte Bewegung in sensible Wärme umsetzen. Die Ameisensäure und eine grosse Zahl organischer Verbindungen wie auch die explosiven Verbindungen des Stickstoffs sind Beispiele davon. Sie entstehen selten durch directe Vereinigung der Elemente, sondern meistens durch Wechselzersetzung innerhalb mehr oder weniger verdünnter Lösungen. Man sagt, dass sich in diesem Falle die Elemente im *status nascens* befinden, ein Ausdruck, der nur sagt, dass uns die Ursache solcher Wechselzersetzungen unbekannt ist. Wir können auf Grund dieser Betrachtungen annehmen, dass der *status nascens* derjenige Zustand sei, in welchem die Moleküle ihren Gleichgewichtszustand zu ändern vermögen, weil sie rund um sich her die dazu nöthige latente Wärme oder im Allgemeinen die zu einer Zustandsänderung erforderlichen Bewegungsursachen vorfinden. Nach den oben gegebenen Erklärungen muss eine mehr oder weniger verdünnte Lösung immer eine gewisse Menge von latenter Wärme enthalten, welche entweder von der Concentrationswärme entnommen ist oder von der Abkühlung durch Ausdehnung herrührt, daher entstehen auch die meisten Verbindungen, die wir auf den *status nascens* zurückzuführen pflegen,

* Ein gegebenes Gewicht von Kohlenoxyd hat in seiner wässrigen Lösung eine geringere Dichte, als im gasförmigen Zustande.

im Innern von Lösungen, namentlich diejenigen, welche von einer Abkühlung begleitet sind, d. h. die explosiven Körper.*

Diese ganze Entwickelung zeigt, wie sehr sich die calorischen Effecte bei der Vereinigung von Gasen von denjenigen unterscheiden, die bei der Verbindung oder Lösung flüssiger Körper eintreten. In letzterem Falle genügt die Contractionswärme fast immer, und mehr als dies, um die Reaction zu erklären. Bei den Gasen dagegen ist die Contractionswärme, welche sich durch die obigen Formeln berechnen lässt, in den allermeisten Fällen sehr gering im Verhältniss zu der während der Verbindung entwickelten Wärme. Sie kann sogar 0 werden, z. B. bei der Verbindung von Wasserstoff und Chlor und überhaupt dann, wenn Gase sich zu gleichen Volumen, also ohne Condensation verbinden. Man muss annehmen, dass die Gase in sich selbst die Ursache der Bewegung oder Wärme, welche im Augenblicke der Verbindung auftritt, latent enthalten. Lavoisier sah den Sauerstoff als aus einem unbekannten Radical und einem Princip bestehend an, dem er den Namen Wärmestoff gab. Diesen Gegenstand will der Verf. einer besondern Betrachtung unterziehen.

Bei directen Verbindungen wird die Bewegung aufgehoben und verwandelt sich in Wärme; da man einem Körper eine endliche Geschwindigkeit auch nur in einer endlichen Zeit ertheilen kann, so braucht eine Verbindung, um sich zu vollenden in allen Fällen eine grössere oder kleinere, aber stets endliche Zeit.

Da die Erscheinungen der indirecten oder durch den *status nascens* bewirkten Verbindungen 1. eine Lösung und 2. eine Absorption von Wärme oder Abkühlung erfordern, so muss die zur Vollendung nothwendige Zeit um so grösser sein, 1) je geringer die gegenseitige Löslichkeit der auf einander reagirenden Stoffe und 2) je grösser die Wärmeabsorption ist.

Der Einfluss der Zeit schliesst demnach nichts Unerklärliches ein.

(*Arch. des sc. phys. et natur. T. 25. p. 261. Mars 1861*).

Ueber das Melanin,

von W. Dressler und A. Pribram.

Dressler schälte die weichen, gleichmässig schwarzen Knoten eines melanotischen Krebses aus der Leber, in der sie sich fanden, zerrührte sie mit Wasser und überliess sie unter wiederholtem Befeuchten ein Jahr lang der Fäulniss, bei welcher alle fremdartige Substanz bis auf das Melanin zerstört wurde. Die Masse wurde dann mit Wasser angerührt, durch immer feinere Siebe geschlagen, wobei aber ein Theil des Farbstoffs in Lösung blieb, aus der durch Uebersättigen mit

---

* Deville bezeichnet als explosive Körper im Allgemeinen diejenigen, welche im Augenblicke ihrer Zersetzung mehr Wärme enthalten, als die Bestandtheile, in die sie sich zerlegen, nöthig haben, um für sich zu existiren.

Salzsäure oder Essigsäure braune Flocken niedergeschlagen wurden; die vorher ganz schwarze Flüssigkeit blieb darnach aber noch schwach röthlich oder bläulich. Die ganze Substanz wurde nun erst mit schwach saurem, später stärker saurem Wasser ausgezogen; beim Trocknen nahm der so behandelte Farbstoff ganz dieselbe äussere Beschaffenheit an, wie der ungelöst gewesene. Dann wurde die Substanz noch so lange mit Alkohol und Aether behandelt, als diese Lösungsmittel noch Etwas aufnahmen; siedender Alkohol löste den Körper mit brauner Farbe, setzte beim Erkalten Nichts ab, hinterliess aber beim Eindampfen eine braune extractreiche Masse, die sich pulvern liess, und gepulvert ganz das Ansehen der Muttersubstanz darbot. Zuletzt digerirte Dressler die Substanz noch mit Ammoniakflüssigkeit in der Kälte und in der Wärme, und befreite sie durch alkohol- oder essigsäurehaltiger Wasser von dem Ammoniak und sonst in Lösung gegangener Substanz.

Das somit rein dargestellte Melanin war amorph und gab ein hartes, dunkelbraunes, geruch- und geschmackloses Pulver, das in Wasser untersank, in der Hitze nicht schmolz, sondern etwas schwierig und unter langsamem Verglimmen verbrannte und dabei eine röthliche Asche hinterliess. Die Analyse verschiedener und verschieden behandelter Präparate ergab:

				Mittel
C	51,33	50,07	51,45	50,97
H	5,06	5,01	4,96	5,00
N	12,98	13,12	—	13,05

Nach Abzug der 1,47 p. c. Asche blieb für die organische Substanz übrig 51,73 Kohlenstoff, 5,07 Wasserstoff, 13,24 Stickstoff, 29,96 Sauerstoff, woraus Dressler die Formel $C_9H_{10}N_2O_4$ ableitet, welche 51,42 Kohlenstoff, 4,76 Wasserstoff, 13,33 Stickstoff und 30,42 Sauerstoff fordert. Schwefel enthielt die Substanz nicht, dagegen glaubt Dressler, dass das in der Asche gefundene Eisen dem Melanin selbst angehört habe. Die Asche bestand in 100 Theilen aus 15,28 Kieselsäure, 21,25 Eisenoxyd, 10,32 Kalk, 5,55 Magnesia, 34,78 Phosphorsäure und 12,82 Chlor und Alkalien.

In Wasser quillt das Melanin wie ein trockner Eiweisskörper auf und färbt die Flüssigkeit, besonders bei längerer Digestion in der Wärme, schwach bräunlich. Es löst sich in ätzenden, einfach und doppelt kohlensauren Alkalien. Eine kalte wässrige Harnstofflösung färbt sich in Berührung mit dem Melanin nicht, dagegen unter Ammoniakentwickelung sogleich beim Erwärmen. Aus der alkalischen Lösung wurde das Melanin gefällt durch die Mineralsäuren (auch schweflige Säure) und Pflanzensäuren, bei Gegenwart von Ferrocyankalium geschwinder. Auch durch raschen Zusatz gewisser Salze, wie des essigsauren Bleis, des salpetersauren Baryts zur alkalischen Lösung konnte man den Farbstoff niederschlagen. Vollkommen unlöslich war er in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und schwefelsäurehaltigem Alkohol. Wurde Chlor in eine alkalische Melaninlösung geleitet, so ver-

schwand der Farbstoff sehr rasch, viel langsamer, wenn das Melanin in saurer Flüssigkeit suspendirt war. Cyan entfärbte das Melanin sehr langsam. Eine Probe Melanin, welche ein Jahr lang mit Kalilauge in einem locker verschlossenen Gefässe gestanden hatte, hatte sich entfärbt und Säuren fällten nun aus der Flüssigkeit einen weissen Körper. Concentrirte, namentlich rauchende Salpetersäure, löste das Melanin in der Wärme leicht zu einer tiefrothen Flüssigkeit, deren Verdampfungsrückstand an Aether eine bittere gelbe Masse abgab, aus welcher jedoch keine Pikrinsäure krystallisirte. Concentrirte Salzsäure schien das Melanin ähnlich zu zersetzen, während concentrirte Schwefelsäure fast gar keine Einwirkung zeigte. Beim Verbrennen entwickelte das Melanin einen schwachen Geruch nach verbranntem Horn, und bei der trockenen Destillation ergab es die gewöhnlichen alkalisch reagirenden Zersetzungsproducte stickstoffhaltiger Körper, unter denen sich kein krystallisirender fand. Schmelzendes Kali zersetzte es langsamer, rohes unter Entwickelung des Geruchs nach Leim, zuletzt unter dem eines aromatischen Geruchs, und die Schmelze enthielt flüchtige Fettsäuren. Durch Natriumamalgam, Wasserstoff in statu nascendi, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff wurde das Melanin nicht verändert.

Scherer hat das schwarze Pigment der Choroidea untersucht und gefunden, dass es aus 57,54 p. c. Kohlenstoff, 5,98 Wasserstoff, 13,77 Stickstoff und 22,71 Sauerstoff bestand; die Asche enthielt Eisen. Das aschenfreie pathologische Pigment, welches Heintz analysirte, enthielt 53,44 p. c. Kohlenstoff, 4,02 Wasserstoff, 7,10 Stickstoff, 35,44 Sauerstoff. Dressler ist der Ansicht, dass erst noch weitere Untersuchungen lehren müssen, ob zwischen den drei Pigmenten dennoch Beziehungen bestehen. Zwischen dem von Dressler untersuchten Melanin und dem Hämatin oder den Gallenfarbstoffen existirt eine solche nicht; unentschieden lässt D., ob es mit dem Pigment der Haare verwandt sei, da auch dessen Asche Eisen und Kieselsäure enthalte und auch dieses der Fäulniss widerstehe. Dünne Schichten des Melaninpulvers haben grosse Aehnlichkeit mit der Sepia, allein die Lösungen beider Farbstoffe sind verschieden gefärbt. (*Prager Vierteljahrschr. f. prakt. Heilkunde. Bd. 88. S. 9. 1865.*)

Pribram stellte das von ihm untersuchte Melanin aus dem Harne einer Frau dar, welche am melanotischen Krebse des Auges litt. Der gelbbraune Harn enthielt das Pigment nicht fertig gebildet, es entstand vielmehr, wie schon Eiselt in ähnlichen Fällen nachwies, schon bei der Einwirkung der Luft sowie oxydirender Körper (Salpetersäure, Chromsäure). Baryt fällte das Chromogen nicht vollständig, wohl aber der Bleizucker. Der weisse Bleiniederschlag, welcher in Wasser suspendirt dieselben Pigmentreactionen gab, wie der Harn selbst, wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das vollkommen farblose Filtrat abgedampft, wobei es sich allmälig bräunte und einen braunschwarzen amorphen Rückstand hinterliess, der mit Alkohol und Aether gewaschen wurde. Wasser, kalter Alkohol und Aether, verdünnte Mineralsäuren und Essigsäure lösten das Pigment nicht, heisser Alko-

hol färbte sich braun und hinterliess beim Abdampfen einen ähnlichen Rückstand. 8 Liter Harn lieferten nicht genug Pigment zu einer Analyse, aber doch soviel, dass sich die Identität des Pigments mit dem von DRESSLER untersuchten nachweisen lässt. Es wurde noch constatirt, dass das Pigment aus dem Harne bei der trocknen Destillation ein ammoniakhaltiges Product lieferte, wenig eisenhaltige Asche gab und sich beim Schmelzen mit Kalihydrat ganz so verhielt, wie das Dressler'sche Pigment; die dabei entstandene Fettsäure schien dem Geruche nach Buttersäure zu sein. (*Ebendas. S. 16.*)

Kleine Mittheilungen.

Ueber einige Derivate des Mesitylens, von R. FITTIG. Die Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes gelingt am besten, wenn man das Gemisch von Aceton und conc. Schwefelsäure vor der Destillation mit Sand bis zum dicken Brei versetzt. Dennoch steht die Ausbeute zu dem angewandten Materiale in keinem Verhältnisse. Es tritt stets noch eine Menge von Nebenproducten auf, die man nur durch lange fortgesetzte fractionirte Destillation zuletzt über metallischem Natrium entfernen kann. Der Siedepunkt des reinen Mesitylens liegt bei 163°.

Die Darstellung des Dinitro- sowie des Trinitromesitylens gelingt sehr leicht, wenn man im ersten Falle das Mesitylen tropfenweise zu gut abgekühlter rauchender Salpetersäure giesst und dann die Masse sofort in Wasser giesst, oder wenn man im anderen Falle statt der Salpetersäure allein ein Gemisch von 2 Vol. conc. Schwefelsäure und 1 Vol. rauchender Salpetersäure anwendet. Dies Dinitroproduct schmilzt bei 86°, die Trinitroverbindung erst bei 230—232°.

Beim Behandeln mit Zinn und conc. Salzsäure wird die Dinitroverbindung leicht gelöst. Nach der Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff scheiden sich beim Verdunsten glänzende, fast farblose, quadratische Tafeln von *salzsaurem Mesitylendiamin* $C_9H_{10}(NH_2)_2$, 2 HCl aus, die in Wasser und Alkohol leicht, in einem Gemische von gleichen Volumen conc. Salzsäure und Wasser sehr wenig, dagegen in ganz conc. Salzsäure wieder leicht löslich sind. Ammoniak scheidet aus der conc. wässrigen Lösung dieses Salzes die Base zum Theil in gelblichen, beim Erkalten erstarrenden Oeltropfen ab, zum Theil krystallisirt dieselbe erst beim Erkalten in feinen Nadeln aus der Flüssigkeit heraus. Sie ist in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, schmilzt bei 90° und verflüchtigt sich in höherer Temperatur unzersetzt.

Das Trinitromesitylen giebt beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak und Schwefelwasserstoff in der Wärme je nach kürzerer oder längerer Dauer der Einwirkung entweder *Dinitromesitylamin* oder *Nitromesitylendiamin*. Ersteres, $C_9H_9(NO_2)_2(NH_2)$ krystallisirt aus Alkohol in kleinen schwefelgelben Krystallen, die in Wasser vollständig unlöslich sind und bei 193—194° schmelzen. Die basischen Eigenschaften sind äusserst schwach, so dass sich das salzsaure Salz schon durch Wasser zersetzen lässt.

Das *Nitromesitylendiamin* $C_9H_9(NO_2)(NH_2)_2$ entsteht nur bei sehr lange fortgesetzter Behandlung mit Schwefelwasserstoff. Es krystallisirt aus heissem Wasser in grossen orangerothen Blättern, deren Schmelzpunkt bei 184° liegt, und bildet mit Säuren gut charakterisirte Salze.

Mit rauchender Schwefelsäure verbindet sich das Mesitylen leicht zu einer Sulphosäure, deren Bleisalz bereits von HOFFMANN dargestellt ist. Besonders charakteristisch für diese Säure ist das Barytsalz $C_9H_{11}BaSO_3$, welches in Wasser leicht löslich ist und beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in grossen, völlig durchsichtigen und sehr regelmässig ausgebildeten Würfeln krystallisirt. *(Zeitschr. f. Chemie. Neue Folge. Bd. 1. Heft 18. S. 545.)*

Ueber Bromölsäure, von OVERBECK. In vorliegender Arbeit berichtigt der Verf. einige Irrthümer in den Mittheilungen von BURG über denselben Gegenstand (vergl. *Centralbl. 1865. S. 61).* Die Bromölsäure entsteht nämlich nicht durch Verdoppelung des Oelsäuremoleküls unter Eintritt von 8 Br = $C_{36}H_{68}Br_2O_4$, sondern

bildet sich durch einfache Addition von 2Br zu der Oelsäure, so dass ihre Formel $C_{18}H_{34}Br_2O_2$ wird. Gegen Ende der Reaction des Broms auf die Oelsäure findet wohl eine Entwickelung von Bromwasserstoff statt, aber lange nicht in dem Maasse, wie es der Fall sein müsste, wenn 2 Aeq. Wasserstoff als Bromwasserstoff austräten. Es scheint vielmehr dieses Entweichen von Bromwasserstoff die Folge einer tiefer eingreifenden Zersetzung zu sein, der ein kleiner Theil der Oelsäure unterliegt.

Die Oxyölsäure, welche nach Burg beim Kochen von Bromölsäure mit Wasser und Silberoxydhydrat entsteht, ist nach dem Verf. nicht eine reine Säure, sondern ein Gemenge von zwei Säuren, einer flüssigen und einer festen, die sich durch die Unlöslichkeit des Barytsalzes der festen Säure in Aether leicht trennen lassen. Genaueres darüber verspricht der Verf. später.

Erhitzt man Bromölsäure 8—10 Stunden lang mit alkoholischer Kalilösung auf 100°, so scheidet sich Bromkalium aus, und beim Zersetzen der klaren Lösung mit verdünnter Schwefelsäure erhält man eine feste Säure, die aus Alkohol umkrystallisirt in langen, starken, glänzenden Nadeln erscheint. Diese Säure, welche der Verf. *Stearolsäure* nennt, besitzt die Formel $C_{18}H_{32}O_2$ und schmilzt zwischen 48 und 49°. Die Salze dieser Säure sind grösstentheils schon krystallinisch, und zeigen ebenso, wie die freie Säure selbst, grosse Beständigkeit. Die Formel des Silbersalzes ist $C_{18}H_{31}AgO_2$.

Mit Brom erhält man sehr leicht die *Bromstearolsäure* $C_{18}H_{32}Br_2O_2$, eine syrupdicke, klare, ungefärbte Flüssigkeit, auf welche alkoholische Kalilösung sehr energisch einzuwirken scheint.

Die weitere Untersuchung der Stearolsäure, der beiden Oxysäuren, sowie die Prüfung des Verhaltens der Bromelaidinsäure nach denselben Richtungen hin, behält sich der Verf. vor. *(Zeitschrift für Chemie. Neue Folge. Bd. 1. Hft. 16 u. 17. S. 509.)*

Ueber Amidodracylsäure und Amidobenzoësäure, von P. Geitner und F. Beilstein. In einer sauren Lösung von Amidodracylsäure bewirkte Bromwasser einen dicken flockigen Niederschlag. Sobald Brom im Ueberschusse ist, was man an der Farbe erkennt, filtrirt man denselben ab, befreit ihn vom beigemengten Tribromanilin durch Lösen in Ammoniak und fällt die Lösung durch Salzsäure. Nach dem Trocknen krystallisirt man den Niederschlag aus siedendem Alkohol um, aus welchem beim Erkalten glänzende Krystallnadeln von *Dibrom-Amidodracylsäure* $C_7H_3Br_2(NH_2)O_2$ anschiessen. Dieser Körper verbindet sich nur mit Basen. Das Natriumsalz $C_7H_4NaBr_2NO_2 + 5H_2O$, sowie das Ammoniumsalz, krystallisiren in Nadeln. Das Bariumsalz $C_7H_4BaBr_2NO_2 + 2H_2O$ ist in Wasser wenig löslich, das Calciumsalz mit 3 At. H_2O und das Magnesiumsalz sind dagegen leicht löslich, das Zink-, Kupfer- und Silbersalz sind flockige, unlösliche Niederschläge.

Durch Natriumamalgam erhält man aus der Dibrom-Amidodracylsäure leicht wieder Amido-Dracylsäure. Durch salpetrige Säure entsteht *Dibromdracylsäure* $C_7H_4Br_2O_2$. Das Natriumsalz dieser Säure krystallisirt in feinen Nadeln, das Calciumsalz ist wenig in Wasser löslich.

Eine saure Lösung von Amidobenzoësäure, ebenso, wie oben für Amidodracylsäure angegeben, mit Bromwasser behandelt, liefert sofort eine dreifach gebromte Säure, die *Tribrom-Amidobenzoësäure* $C_7H_2Br_3(NH_2)O_2$, welche aus siedendem Wasser in glänzend weissen Krystallnadeln erhalten werden kann. Ihr Natriumsalz $C_7H_2NaBr_3NO_2 + 8H_2O$, und ihr Bariumsalz mit $3H_2O$ krystallisiren sehr schön.

Aus den Mutterlaugen der Tribrom-Amidobenzoësäure scheidet sich ein schön rothes Oxydationsproduct aus; denselben Körper erhält man auch neben Bromanil $C_6H_4O_2$, wenn man die Tribromsäure mit Brom und Wasser in einer geschlossenen Röhre erhitzt. Bei Anwendung von trocknem Brom entsteht dagegen unter diesen Umständen ein anderer Körper, den die Verff. für Tetrabrom-Amidobenzoësäure halten.

Löst man die Tribromsäure in rauchender Salpetersäure und erhitzt die Lösung zum Kochen, so scheiden sich beim Verdünnen mit Wasser weisse Krystallnadeln von *salpetersaurer Dibrom-Diazobenzoësäure* $C_7HBr_2N_2O_2$, NHO_3 aus, die in Wasser äusserst leicht löslich sind und aus dieser Lösung durch conc. Salpetersäure gefällt werden. Der Körper zersetzt kohlensaure Salze mit Brausen. Ebenso braust er beim Uebergiessen mit Ammoniak. Weitere Mittheilungen über diesen Körper stellten die Verff. in Aussicht.

Rauchende Salpetersäure wirkt mit grosser Heftigkeit auf Amidobenzoësäure ein, und man erhält Krystalle der von Griess entdeckten Trinitrooxybenzoësäure

$C_7H_5(NO_2)_3O_3$, während man mit Amidodracylsäure unter denselben Umständen nur Pikrinsäure erhält. *(Zeitschrift f. Chemie. Neue Folge. Bd. 1. Hft. 16 u. 17. S. 505.)*

Ueber den Milch- und Essigsäuregehalt des Bieres, von Prof. Dr. A. VOGEL. Die saure Reaction, welche das frische Bier auch nach der Entfernung der Kohlensäure zeigt, rührt bekanntlich von einem Gehalte an Milch- und Essigsäure her. Das gewöhnliche Verfahren, den Säuregehalt eines Bieres durch Neutralisation mit Kalkwasser von bekanntem Gehalte zu bestimmen, giebt selbstverständlich nur einen Zahlenausdruck für die Summe der im Biere enthaltenen beiden Säuren, der Milchsäure und Essigsäure.

Wenn es sich darum handelt, die relativen Mengen dieser Säuren kennen zu lernen, so muss die Titrirung mit Kalkwasser zweimal vorgenommen werden, einmal mit dem frischen, nur entkohlensäuertem Biere und dann mit dem ausser von der Kohlensäure auch von der Essigsäure befreiten Biere. Die Essigsäure wird am einfachsten durch Abdampfen des Bieres bis zur Trockne oder wenigstens Syrupsdicke entfernt. Man erfährt alsdann durch Titrirung mit Kalkwasser die Menge der Milchsäure allein, und durch einfache Subtraction ergiebt sich die Zahl für die Menge der Essigsäure.

In der angegebenen Weise hat der Verfasser einige Versuche über den relativen Milch- und Essigsäuregehalte des Bieres angestellt und hat das Verhältniss der Milchsäure zur Essigsäure in verschiedenen frischen Münchener Winterbiersorten ziemlich constant wie 32: 1 gefunden.

Eine Versuchsreihe, welche M. BAYERL ausgeführt hat, zeigte, dass die Säurebildung eines nach dem Zutritte der Luft in flachen Gefässen offenstehenden Bieres sehr rasch fortschreitet. Diese Säurezunahme bezieht sich fast ausschliesslich auf die Essigsäure. Bei einem einige Zeit offen gestandenen Biere fand sich das Verhältniss von Milchsäure zu Essigsäure wie 32: 7. Nach längerem Zwischenraume ergab sich das Verhältniss 32: 21.

Der Verfasser bemerkt, dass sich für die praktische Bieruntersuchung aus den mitgetheilten Beobachtungen ergiebt, dass bei der Bestimmung des Säuregehaltes eines Bieres auf dieses Verhältniss zwischen Milch- und Essigsäure Rücksicht zu nehmen sein dürfte und daher jedes Bier einmal auf den Gesammtsäuregehalt, dann auf den Milchsäuregehalt nach Entfernung der Essigsäure untersucht werden sollte. *(Buchner's Neues Repert. Bd. 15. S. 52.)*

Pikrinsäure als Reagens auf Blausäure von Prof. Dr. A. VOGEL. Die auf der Bildung von Berlinerblau beruhende Methode der Blausäurenachweisung giebt unter Umständen sehr zweifelhafte Resultate; es ist daher in neuester Zeit ein anderes Reagens, die Pikrinsäure, zur Nachweisung der Blausäure empfohlen worden. Wenn man nämlich eine Cyankaliumlösung mit einer wässrigen Auflösung von Pikrinsäure versetzt, so erfolgt beim Erwärmen eine tiefdunkelrothe Färbung, die nach einigen Minuten langem Stehen noch bedeutend an Intensität zunimmt. Diese Reaction ist eine sehr charakterische und empfindliche und der Verfasser hat unternommen, den Grad der Empfindlichkeit festzustellen. Er kam zu dem Resultate, dass die Reaction der Pikrinsäure auf Blausäure bei einer 30000 fachen Verdünnung der letztern noch eintritt und erst bei einer diesen Grad übersteigenden Verdünnung anfängt unsicher zu werden.

Ist die Verdünnung sehr bedeutend, so tritt die Reaction und Färbung erst nach länger fortgesetztem Kochen und darauf folgenden Stehenlassen bemerkbar ein. Die Reaction durch Bildung von Berlinerblau erfolgt bei einer Verdünnung von 20000 momentan noch deutlich; bei weiterer Verdünnung tritt sogleich nur eine hellgrüne Färbung der Flüssigkeit ein, die indess nach mehreren Tagen Stehen ebenfalls noch einen schwachen Absatz von Berlinerblau zeigt. Die Pikrinsäurereaction ist also nicht wesentlich empfindlicher, sondern verdient nach dem Verf. nur insofern den Vorzug, als die Reaction schon nach kurzer Zeit auftritt.

Der Verf. hat mit Hülfe der Pikrinsäure die Blausäure im Tabaksrauche nachgewiesen, indem er den Tabaksrauch mittels eines Aspirators durch Kalilauge leitete, die Flüssigkeit verdünnte und mit Pikrinsäure versetzte. Es trat sofort eine tief dunkelrothe Färbung ein. *(Buchner's Neues Repert. Bd. 14. S. 545.)*

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 26. Neue Folge. 11. Jahrg. 27. Juni 1866.

Inhalt. Ueber die Concretionen in den Birnen, von Dr. Jul. Erdmann. — Ueber die Ausdehnung des Wassers, von A. Matthiessen. — Ueber das Aloisol, von Otto Rembold. — Ueber die Fabrication des zur Farbenbereitung geeigneten Anilins, von Gebr. Depouilly. — Ueber die Einwirkung des Succinchlorids auf Bittermandelöl, von Otto Rembold. — Notiz über Oxybenzaminsäure, von P. Griess. — Chemische Untersuchung von Harnröhrensteinen der Schafe, von Prof. Dr. Liebner. — Darstellung und Analyse des Reichenhaller Mutterlaugen-Extractes.

Ueber die Concretionen in den Birnen,

von Dr. Julius Erdmann.

Die steinigen Concretionen in den Birnen entstehen nach Meyen in der Weise, dass sich die Parenchymzellen des Birnenfleisches durch starke Verdickungsschichten erhärten und häufig diese verdickten Zellen zu Gruppen zusammentreten. Man kann bei starker Vergrösserung die einzelnen Verdickungsschichten sehr genau beobachten, und Mohl hat gezeigt, dass derartige dicke Zellenmembranen aus einer Anzahl dünnwandiger Zellenmembranen zusammengesetzt sind, die man nur durch sehr sorgfältig ausgeführte Schnitte von einander trennen kann.

Vor der Reife der Birnen sind alle Membranen der Parenchymzellen noch dünnhäutig, und befinden sich in den letzteren Kügelchen, die sich wie Stärke, zum Theil schon wie Gummi verhalten. Tritt nun die Reifung der Birne ein, so werden die Zellsaftkügelchen in Pektin und Zucker umgewandelt. So verläuft der normale Reifungsprocess, während in den krankhaften Zellen sich statt des Zuckers eine harte Substanz bildet, die sich an die primäre Membran inwendig schichtenweise anlegt. Indem nun die Krankheit ihren Fortgang nimmt und sich mehrere Schichten bilden, werden die Zellwände häufig so verdickt, dass in der Mitte der Zellen fast gar kein freier Raum bleibt. Durch das Anlegen immer neuer Schichten erreichen die Zellen einen hohen Grad von Härte, so dass man sie mit Recht steinartige Concretionen nennen kann.

In den verdickten Zellen findet man keinen Zucker, weil offenbar die Bildung secundärer Schichten die Zuckerbildung gestört hat. Daher leuchtet ein, dass Birnen, die viele Steine enthalten, nicht sehr süss sind, sondern einen wässrigen Geschmack besitzen. Die Wände der erhärteten Zellen sind von vielen Tüpfelkanälen durchzogen, die als Saftgänge dienen. Aehnlich wie hier geschildert, verläuft der Bildungsprocess auch bei der *Drupa* (*Prunus*, *Amygdalus* etc.), indem das Zellgewebe z. B. der Pflaumen, woraus sich der Stein bildet, im Anfange auch keine Verdickungsschichten zeigt. Sobald aber die Kotyledonen an dem Embryo sich entwickeln, erhärtet das Zellgewebe nach und nach und bildet eine steinartige Umhüllung des Samens.

Die Menge sowie die Beschaffenheit der Concretionen sind je nach den Sorten der Birnen verschieden. Namentlich im vorgerückten Alter der Frucht zeigen sich die Concretionen häufig und wenn die Bäume auf schlechtem Boden wachsen. Diejenigen Winterbirnen, welche sich am besten halten, sind besonders ungemein steinig, wodurch ihre Haltbarkeit bedingt wird, da in Folge der vielen Concretionen ein Säftemangel eintritt.

Als Material zur Darstellung der reinen Concretionen benutzte der Verf. getrocknete italienische Birnen, die zunächst anhaltend mit Wasser gekocht wurden, bis sie vollständig durchweicht waren, dann zu einem feinen Brei zerrieben und durch einen nicht zu weiten Metalldurchschlag mittels Wasser durchgeführt wurden. Der so resultirende zarte Brei wurde mit Wasser geschlämmt und durch Abgiessen desselben die sich absetzenden Concremente gewonnen. Letztere sind immer noch mit etwas Fruchtfleisch umgeben, und man erwärmt sie daher nach längerer Zeit mit sehr verdünnter Essigsäure und wäscht so lange mit Wasser aus, bis das abgegossene Wasser nicht mehr trübe erscheint. Die Trennung vom Fruchtfleische ist eine vollständige, wenn man beim Auswaschen die Körner aneinander reibt. Nach dieser Behandlung wurden die Concretionen einigemal mit Alkohol und Aether ausgezogen und dann getrocknet, und schliesslich mit Hülfe der Lauge auf etwaige noch fremde Beimischungen untersucht.

Zur Analyse wurden die so gereinigten Concremente bei 100° getrocknet, im Licht- und Sauerstoffstrome verbrannt, und die im Platinschiffchen zurückbleibende Asche in Berechnung gebracht. Aus den Analysen berechnet sich die Formel $C_{24}H_{36}O_{16}$ (gef. 49,22—49,35 C, 6,32—6,61 H; ber. 49,65 C, 6,21 H).

Diese Concremente bilden kleine Körner von schwach gelbrother Farbe, die auf Platinblech erhitzt verbrennen, ohne vorher zu schmelzen. Beim Erhitzen im Röhrchen erhält man ein saures Destillat und stechende Dämpfe. Durch Iod werden die Körner nicht gebläut. Mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte behandelt tritt Bräunung ein und nach Zusatz von Iod keine Blaufärbung. Durch Kochen mit Alkalien werden sie braun gefärbt und beim Erhitzen mit verdünnten Säuren roth. Reibt man die Concretionen mit conc. Schwefelsäure an und kocht die Lösung nach Zusatz von Wasser einige Zeit, so reducirt dieselbe vorher mit Kali übersättigt, Fehling'sche Lösung. Mit verdünnter Sä

petersäure erwärmt, werden die Körner angegriffen und theilweise gelöst. Sie sind unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in Alkalien und Kupferoxydammoniak.

Durch mässig concentrirte Salzsäure werden die Concretionen zerlegt, so dass etwa die Hälfte des angewandten Gewichtes zurückbleibt, die andere Hälfte als Traubenzucker in Lösung geht. Am passendsten ist 1 Vol. Salzsäure von 1,12 spec. Gew. mit 2 Vol. Wasser. Mit dieser verdünnten Säure kocht man die bei 100° getrocknete abgewogene Substanz, und zwar die feinsten Körner der Concretionen genau eine Viertelstunde lang. Das bei dieser Operation verdampfende Wasser muss stets wieder ersetzt werden, damit die Säure nicht zu concentrirt wird. Die rückständigen Körner werden hierauf der Reihe nach mit Wasser, verdünnter warmer Ammoniakflüssigkeit, Wasser, schliesslich mit Alkohol ausgewaschen und zuletzt bei 100° getrocknet. Der Gebrauch von Filtern kann hierbei umgangen werden, da sich die Waschflüssigkeiten sehr gut abgiessen lassen.

Der bei 100° getrocknete Rückstand besitzt die Formel $C_{12}H_{20}O_8$ (gef. 49,58—49,62—50,39 C, 6,7—6,73—6,63 H; ber. 49,31 C, 6,85 H), und hiernach lässt sich der Spaltungsprocess der Körner durch folgende Gleichung ausdrücken: $C_{24}H_{36}O_{16} + 4H_2O = C_{12}H_{20}O_8 + 2C_6H_{12}O_6$. Der Umstand, dass bei diesen Analysen der Kohlenstoffgehalt regelmässig etwas zu hoch gefunden wurde, erklärt sich daraus, dass durch die anhaltende Einwirkung der starken Säure auf den Traubenzucker während des Kochens sich zugleich Humussubstanzen als secundäre Producte bilden, und wahrscheinlich auch im Innern der Körner sich immer etwas Humussubstanz befindet, die durch die nachfolgende Reinigung nicht vollständig entfernt wird. Man bemerkt in der That häufig, dass während des Kochens die Flüssigkeit durch braune Substanzen getrübt wird.

Um die obige Gleichung zu verificiren, hat der Verf. die Spaltung mit Salzsäure quantitativ ausgeführt, indem er den Rückstand genau wog. Die erhaltenen Resultate sind verhältnissmässig sehr scharf. Wir führen von denselben hier nur dasjenige an, welches am meisten, und das, welches am wenigsten dem berechneten Werthe sich nähert. 0,42 Grm. gaben nach dem Kochen mit Salzsäure 0,21 Grm. Rückstand, nach obigen Gleichungen hätten sie 0,2114 Grm. geben müssen, und 0,4093 Grm. gaben 0,1971 Grm. Rückstand, während sie der Theorie nach 0,2060 Grm. hätten hinterlassen müssen.

Den Zucker quantitativ zu bestimmen, misslang. Uebersättigt man die bei der Spaltung gewonnene salzsaure Lösung mit reinem kohlensaurem Baryt, dampft ein und zieht den Rückstand mit starkem Alkohol aus, so erhält man eine Flüssigkeit, die beim Verdampfen einen Syrup hinterlässt, welcher alle Reactionen des Traubenzuckers zeigt. Der Zucker wurde bei verschiedenen Versuchen nach dem Neutralisiren mit Fehling'scher Lösung titrirt, aber immer weniger gefunden, als die Theorie verlangt.

Die mit Salzsäure behandelten Concretionen besitzen eine grauröthliche Farbe und zeigen sich unter dem Mikroskope ihrer Struct

nach nur sehr wenig verändert. Man erkennt die Zellenhöhlen noch deutlich, von welchen die radicalen Tüpfelkanäle durch die Verdickungsschichten verlaufen. Auch die äussere Form der Körnchen ist unverändert, und ihr übriges Verhalten ist dem der durch Salzsäure nicht veränderten Körner so ähnlich, dass der Verf. seine Angaben, die sich auf das Verhalten der letzteren gegen Schwefelsäure, Fehling'sche Flüssigkeit, Iod, Salpetersäure und Lösungsmittel im Allgemeinen beziehen, einfach wörtlich wiederholt hat (vergl. weiter oben S. 402 f.).

Kocht man die mit Salzsäure gespaltenen Concretionen mit verdünnter Salpetersäure, und wäscht nachher mit warmer mit Wasser verdünnter Ammoniakflüssigkeit und Alkohol aus, so bleiben schwach gelb gefärbte Körner zurück, die bei 100° getrocknet fast genau die Zusammensetzung der Cellulose ergaben (gef. 43,93 C, 7,03 H; ber. 44,44 C, 6,17 H). Sollte das gelblichweisse Aussehen nach einmaliger Behandlung mit Salpetersäure nicht bestimmt hervortreten, so muss die Behandlung wiederholt werden.

Untersucht man die so behandelten Concretionen, so findet man sie wesentlich verändert. Die Tüpfelcanäle sind meistens nicht mehr zu erkennen, die Substanz erscheint durchlöchert und die Contouren der Körner sind verändert, indem mehreckige Formen entstanden sind. Auf dem Platinbleche und im Röhrchen erhitzt, verhalten sie sich wie die ursprünglichen und die mit Salzsäure behandelten Concremente. Durch Iod tritt ohne Weiteres keine Bläuung ein, wohl aber wenn die Körner vorher mit conc. Schwefelsäure angerieben worden sind. Verdünnte Salpetersäure wirkt selbst beim Kochen nur äusserst langsam ein, und die Säure bleibt farblos, während die Säure gelb gefärbt wird, wenn man die nicht mit Salpetersäure behandelten Concremente ihrer Einwirkung unterwirft. Mit conc. Schwefelsäure behandelt tritt keine Bräunung ein, beim Kochen mit verdünnter Säure bildet sich wie früher Traubenzucker. Die Körner sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, aber löslich in Kupferoxydammoniak. Diesen Umstand kann man benutzen, um die Körner zu reinigen, indem man die Kupferoxydammoniaklösung mit Wasser verdünnt, die Lösung durch Asbest filtrirt und mit Salzsäure fällt. Der gallertartige Niederschlag zeigt nach dem Auswaschen mit heissem Wasser, Ammoniak und Alkohol bei 100° getrocknet folgende Zusammensetzung: 44,27 C, 6,41 H. Diese Werthe stimmen mit dem von der Formel der Cellulose verlangten (44,44 C, 6,17 H) viel besser überein, als die früher durch die Analyse der nicht durch Kupferoxydammoniak gereinigten Körner erhaltenen Zahlen, so dass die Identität der fraglichen Substanz mit der Cellulose erwiesen erscheint.

Die Entstehung der Cellulose aus der Verbindung $C_{12}H_{20}O_8$ durch Salpetersäure geschieht einfach durch Austreten und Oxydation von $C_6H_{10}O_3$, $C_{12}H_{20}O_8 - C_6H_{10}O_3 = C_6H_{10}O_5$. Man kann auch annehmen, dass die austretende Verbindung zunächst in Traubenzucker als intermediäres Product übergeht, und dieser weiter oxydirt wird:

$$C_{12}H_{20}O_8 + 2O + H_2O = C_6H_{10}O_5 + C_6H_{12}O_6.$$

Nimmt man diese Oxydationen durch Salpetersäure sowohl mit

den durch Salzsäure nicht gespaltenen Körnern $C_{24}H_{36}O_{16}$ als auch mit dem Spaltungsproducte $C_{12}H_{20}O_8$, und zwar quantitativ, vor, so kann man aus dem Resultate folgenden Schluss ziehen: Bleibt nämlich bei der Oxydation der ersteren bedeutend weniger Cellulose zurück, als bei der Oxydation der letzteren, so ist es ein schlagender Beweis, dass das Moleculargewicht der ursprünglichen Verbindung höher und durch Salzsäure eine wirkliche Spaltung eingetreten ist, indem eine Verbindung von kleinerem Moleculargewichte daraus hervorging. Folgende sind die Resultate dieser Versuche:

Spaltungsproduct durch Salzsäure $C_{12}H_{20}O_8$

			Berechnet
0,372 Grm. Substanz gaben	0,2005	Rückstand	0,2063
0,5719 - - -	0,2879	-	0,3172
0,1985 - - -	0,1065	-	0,1101
0,154 - - -	0,080	-	0,0854

Ursprüngliche Concretionen $C_{24}H_{36}O_{16}$

			Berechnet
0,4855 Grm. Substanz gaben	0,138	Rückstand	0,1356
0,398 - - -	0,116	-	0,1111
0,3301 - - -	0,095	-	0,0922
0,4154 - - -	0,1204	-	0,1160
0,3239 - - -	0,0899	-	0,0904

Aus diesen Versuchen geht nun mit Sicherheit hervor, dass in der That bei der Behandlung der ursprünglichen Concretionen mit Salpetersäure weniger Cellulose zurückbleibt, als gleiche Mengen der mit Salzsäure gespaltenen liefern würden.

Zur Ausführung vorstehender Versuche hat der Verf. die bei 100° getrocknete feinkörnige Substanz mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., welche mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, eine Viertelstunde lang gekocht, wobei das verdampfende Wasser stets ersetzt wurde, und hierauf die zurückbleibenden Körner nach einander in mit Wasser verdünnter warmer Ammoniaklösung und Alkohol ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen.

Die Oxydationsproducte, welche sich bei der Einwirkung der Salpetersäure bilden, hat der Verf. noch nicht näher untersucht. Mit Sicherheit wurde nur Oxalsäure nachgewiesen, wovon sich eine geringe Menge gebildet hatte.

Die steinartigen Fruchthüllen der Drupaceen scheinen in chemischer Beziehung mit den Steinen der Birnen identisch zu sein. Pflaumensteine, die durch mechanische Reinigung vom Fruchtfleische befreit, und hierauf gut zerkleinert worden waren, wurden nach Entfernung des Samens mit schwacher Essigsäure, dann mit Alkohol ausgezogen und endlich mit Salzsäure behandelt. Sie spalten sich hierbei gleichfalls und liefern Traubenzucker, wenngleich nicht so leicht, wie die Birnenconcremente. Man muss deshalb stärkere Salzsäure anwenden (1 Vol. Salzsäure von 1,12 spec. Gew. mit 1 Vol. Wasser). Quantitativ ausgeführte Versuche des Verf. gaben folgende Resultate:

				Berechnet
0,5105 Grm. Substanz	gaben	0,2665	Rückstand	0,2572
0,618 - -	-	0,319	-	0,3111

Die auf vorstehende Weise gespaltene Substanz hinterlässt beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure Cellulose. Ebenso geben die feinkörnigen ursprünglichen Pflaumensteine mit Salpetersäure Cellulosemengen, die der Formel $C_{24}H_{36}O_{16}$ entsprechen:

				Berechnet
0,5185 Grm. Substanz	gaben	0,1685	Cellulose	0,1624
0,703 - -	-	0,205	-	0,1963
0,56 - -	-	0,157	-	0,1564
0,5725 - -	-	0,1165	-	0,1598

Was die Benennung der beschriebenen Substanzen betrifft, so schlägt der Verf. für die Verbindung $C_{24}H_{36}O_{16}$ den Namen *Glykodrupose*, und für die Verbindung $C_{12}H_{20}O_8$ den Namen *Drupose* vor. Für die Bildung der Glykodrupose in den Birnen lässt sich folgende Hypothese aufstellen: Ein Molekül Stärke oder Gummi der Zellsaftkügelchen geht in primitive Zellensubstanz über, während ein anderes Molecül desoxydirt wird und sich mit der Cellulose zu Drupose vereinigt: $C_6H_{10}O_5 + C_6H_{10}O_5 - 2O = C_{12}H_{20}O_8$. Andererseits treten aus 2 Molekülen Stärke oder Gummi 2 Moleküle Wasser aus: $2C_6H_{10}O_5 - 2H_2O = C_{12}H_{16}O_8$, und bildet sich durch einfache Vereinigung der Drupose mit $C_{12}H_{16}O_8$, die Glykodrupose: $C_{12}H_{20}O_8 + C_{12}H_{16}O_8 = C_{24}H_{36}O_{16}$. Lässt man die Bildungsgleichungen der intermediären Producte weg, so versinnlicht folgende Gleichung den ganzen Process: $4(C_6H_{10}O_5) - 2O - H_2O = C_{24}H_{36}O_{16}$.

Es ist unzweifelhaft, dass die Glykodrupose aus einem Kohlehydrat entstanden ist, und kann dieses nur geschehen, wenn aus Stärke oder Gummi Wasser und Sauerstoff austreten, während bei dem normalen Reifungsprocesse zur Bildung des Zuckers in den Parenchymzellen im Gegentheile Wasser aufgenommen wird. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 138. Heft 1. S. 1. April 1866.*)

Ueber die Ausdehnung des Wassers,

von A. Matthiessen.

Bei der Bestimmung der Ausdehnungscoefficienten des Wassers hat der Verf. keine genaue Uebereinstimmung mit den Kopp'schen Resultaten erreicht, und da letztere gewöhnlich in Gebrauch gezogen werden, so erscheint es passend, hier die neuen Werthe aufzuführen.

Die Ausdehnung des Wassers lässt sich zwischen 4° und 32° durch folgende Formel ausdrücken:

$$V^t = 1 - 0{,}0000025300\,(t - 4) + 0{,}0000083890\,(t - 4)^2 - 0{,}00000007173\,(t - 4)^3$$

— zwischen 32° und 100° durch

$V_t = 0{,}999695 + 0{,}0000054724\ t^2 - 0{,}000000011260\ t^3$

Die aus diesen Formeln für die von Wasser bei verschiedenen Temperaturen eingenommenen Volumina berechneten Werthe finden sich in Tabelle I.

Tabelle I.

T° C.	Volumen des Wassers bei T°	Differenz für 1°	T° C.	Volumen des Wassers bei T°	Differenz für 1°	T° C.	Volumen des Wassers bei T°	Differenz für 1°
4	1,000000	0,000006	37	1,006616	0,000355	69	1,022050	0,000598
5	1,000006	22	38	1,006979	363	70	1,022648	604
6	1,000028	38	39	1,007351	372	71	1,023252	609
7	1,000066	53	40	1,007730	379	72	1,023861	616
8	1,000119	69	41	1,008118	388	73	1,024477	622
9	1,000188	83	42	1,008514	396	74	1,025099	628
10	1,000271	98	43	1,008918	404	75	1,025727	634
11	1,000369	110	44	1,009331	413	76	1,026361	639
12	1,000479	125	45	1,009751	420	77	1,027000	646
13	1,000604	138	46	1,010179	428	78	1,027646	650
14	1,000742	150	47	1,010614	435	79	1,028296	657
15	1,000892	162	48	1,011059	445	80	1,028953	662
16	1,001054	173	49	1,011510	451	81	1,029615	668
17	1,001227	185	50	1,011969	459	82	1,030283	673
18	1,001412	196	51	1,012435	466	83	1,030956	678
19	1,001608	206	52	1,012909	474	84	1,031634	684
20	1,001814	215	53	1,013391	482	85	1,032318	689
21	1,002029	225	54	1,013879	488	86	1,033007	694
22	1,002254	234	55	1,014376	497	87	1,033701	699
23	1,002488	243	56	1,014879	503	88	1,034400	704
24	1,002731	251	57	1,015390	511	89	1,035104	709
25	1,002982	259	58	1,015907	517	90	1,035813	714
26	1,003241	266	59	1,016432	525	91	1,036527	718
27	1,003507	273	60	1,016964	532	92	1,037245	724
28	1,003780	279	61	1,017502	538	93	1,037969	728
29	1,004059	286	62	1,018047	545	94	1,038697	732
30	1,004345	290	63	1,018599	552	95	1,039429	737
31	1,004635	296	64	1,019158	559	96	1,040166	741
32	1,004931	318	65	1,019724	566	97	1,040907	746
33	1,005249	329	66	1,020296	572	98	1,041653	751
34	1,005578	338	67	1,020874	578	99	1,042404	755
35	1,005916	345	68	1,021459	585	100	1,043159	
36	1,006261				591			

Die von verschiedenen Beobachtern gefundenen Volumina von Wasser bei verschiedenen Temperaturen, das Volumen bei 4° = 1, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle II.

T	Kopp	Despretz	Pierre	Hagen	Matthiessen
0 4	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
10	1,000247	1,000268	1,000271	1,000269	1,000271
15	1,000818	1,000875	1,000850	1,000849	1,000892
20	1,001690	1,001790	1,001717	1,001721	1,001814
30	1,004187	1,004330	1,004195	1,004250	1,004345
40	1,007654	1,007730	1,007636	1,007711	1,007730
50	1,011890	1,012050	1,011939	1,011994	1,011969
60	1,016715	1,016980	1,017243	1,017001	1,016964
70	1,022371	1,022550	1,023064	1,022675	1,022648
80	1,028707	1,028850	1,029486	1,028932	1,028953
90	1,035524	1,035660	1,036421	1,035715	1,035813
100	1,043114	1,043150	1,043777	1,042969	1,043159

Es ist aus dieser Tabelle ersichtlich, dass Kopp's Werthe niedriger als die anderen sind. Bedenkt man nun, dass der von diesen Zahlen abgeleitete Ausdehnungscoefficient des Quecksilbers (0,000178) unter den von Regnault erhaltenen Werth 0,0001815 fällt, während derselbe aus des Verf.'s Resultaten abgeleitet (= 0,0001812) sehr nahe mit Regnazlt's Zahlen übereinstimmt, so muss man zu dem Schlusse kommen, dass Kopp's Zahlen etwas ungenau sein müssen.

(*Journ. of the Chem. Soc. 2. Ser. Vol. IV. p. 30. January 1866.*)

Ueber das Aloisol,

von Otto Rembold.

Mit diesem Namen belegte Robiquet das Product der Destillation der Aloë mit Aetzkalk, eine nach Kartoffelfuselöl und Bittermandelöl riechende, farblose, an der Luft gelb und braun werdende Flüssigkeit, für deren Zusammensetzung er die Formel $C_8H_{12}O_3$ aufstellte.

Nach den im Laboratorium zu Innsbruck gesammelten Beobachtungen über die Aloë, wonach dieselbe neben dem Aloin eine der Cumarsäure isomere Säure enthält, und bei der Behandlung mit schmelzendem Kali Paraoxybenzoësäure und Orcin liefert, wurde es wahrscheinlich, dass das Aloisol mit diesen Zersetzungsproducten im Zusammenhange steht, und eine neue Untersuchung desselben schien daher wünschenswerth.

Wie es zu erwarten war, hat sich ergeben, dass das Aloisol ein Gemisch verschiedener Körper ist und keinen Anspruch auf den Namen einer chemischen Verbindung hat. — Es wurden 10 Pfd. Aloë nach den Angaben von Robiquet in Partien von $^1/_2$ Pfd. mit Kalk destillirt, und seine Beschreibung über den Verlauf der Destillation und die

Eigenschaften der geringen Menge des öligen Productes (etwa ein Procent der angewandten Aloë) bestätigt gefunden.

Das dunkelbraune rohe Oel wurde zur weiteren Reinigung noch einmal aus einer Retorte, zuerst über Aetzkalk und dann für sich, rectificirt. Es besass einen aromatischen gemischten Geruch, eine gelbliche Farbe, keinen constanten Siedepunkt, und wurde an der Luft gelb bis braun. Eine sorgfältig ausgeführte fractionirte Destillation, zuerst aus dem Wasserbade bei 80°, dann bei 100°, weiterhin im Oelbade, gab nun Partien, davon die erste ziemlich constant bei 55—58° siedete, farblos war, einen unverkennbaren Acetongeruch und die sonstigen Eigenschaften dieses Körpers besass und sich in der That bei der Analyse auch als *Aceton* erwies (gef. 62,5 C, 10,6 H; ber. 62,1 C, 10,3 H.

Vorversuche zeigten, dass die anderen Partien theilweise in Kalilauge löslich seien; sie wurden darum vereinigt und mit Lauge mehrmals durchgeschüttelt. Das von der Lauge ungelöst gebliebene Oel wurde gewaschen, getrocknet und wieder rectificirt. Die Partien vom höchsten, obwohl auch nicht constanten Siedepunkt, waren gelbliche Oele, welche sich an der Luft dunkel färbten. Ihr Geruch war eigenthümlich aromatisch, und bei den Partien von niedrigerem Siedepunkt eine Beimischung des Acetongeruches leicht wahrzunehmen.

Die Analysen zeigten, dass sie Gemische waren:

	(170°)	(180°)	(200°)
C =	84,3 —	85,3 —	86,0
H =	8,1 —	8,3 —	8,5

Wahrscheinlich sind es Gemenge eines Kohlenwasserstoffes mit einem sauerstoffhaltigen Körper oder mit Spuren von Aceton, deren Trennung aus der durch die vielen Rectificationen schon sehr verringerten Menge durch Destillation allein nicht wohl zu bewerkstelligen war. Mit zweifach schwefligsauren Alkalien verband sich das Oel nicht. Jener Theil des Oeles, welcher, wie vorhin erwähnt, von Kalilauge aufgelöst wurde, ist nach Eigenschaften und Zusammensetzung *Xylylalkohol*.

Aus der Lauge mit Salzsäure wieder abgeschieden, gewaschen, getrocknet und rectificirt, gab er bei der Analyse:

	$C_8H_{10}O$	Gefunden
C —	78,7 —	78,0
H —	8,2 —	8,5

Die Dampfdichte, nach dem von Grabowski beschriebenen Verfahren bestimmt, gab 4,2 statt 4,3 (ber.).

Nach diesen Resultaten ist es gewiss, dass ein Aloisol im Sinne Robiquet's nicht existirt, und wahrscheinlich wechseln die Mengen der hier beschriebenen Zersetzungsproducte bei der Destillation der Aloë. Es kann sein, dass bei höherer Temperatur die Menge der Kohlenwasserstoffe zunimmt, dass unter Umständen auch Phenylalkohol, der sich so leicht aus der Paraoxybenzoësäure und Paracumarsäure der Aloë bildet, darin vorkommt, so wie es wahrscheinlich ist, dass das Aceton seine Entstehung zum Theile wenigstens der Paracumarsäure

verdankt, die bei der Zersetzung mit Kali neben Paraoxybenzoësäure auch Essigsäure liefert.

Robiquet erwähnt auch einer „*Aloisinsäure*", eines braunen Oeles, welches durch oxydirende Mittel aus dem Aloisol entsteht. Es ist klar, dass mit dem Aloisol auch diese Säure, die übrigens nicht analysirt ist, aus der Reihe der chemischen Verbindungen zu streichen ist.

(*Sitzungsber. der Wiener Akad. Bd. 53. Jan. 1866.*)

Ueber die Fabrication des zur Farbenbereitung geeigneten Anilins,

von Gebr. Depouilly.

Die zur Darstellung des käuflichen Anilins angewendeten Oele liefert der Steinkohlentheer der Gasfabriken. Diese durch Destillation gewonnenen Producte bestehen aus Benzol, Toluol, Cumol etc., sowie Naphtalin, dann aus Körpern die in Alkalien löslich sind (Phenylsäure und Cressylsäure etc.); ferner aus geringen Mengen Alkaloiden (Anilin, Picolin, Chinolin etc.) und endlich aus neutralen Kohlenwasserstoffen, deren spec. Gew. grösser als das des Wassers ist. Behufs Verwendung zur Anilindarstellung dienen nur die specifisch leichteren Oele. Diese werden dadurch gereinigt, dass man sie zunächst mit starker Aetznatronlauge (40 p. c.) behandelt, um die sogenannten Phenole aus ihnen abzuscheiden. Oft werden auch die Oele vor der Behandlung mit Alkali durch geringe Mengen Schwefelsäure von den in ihnen befindlichen Basen befreit. Dieses Waschen der Oele mit angeführten Substanzen muss der Rectification vorhergehen, da sich aus neutralen Oelen das Naphtalin weit leichter abscheiden lässt. Hierauf müssen Benzol und Toluol von ihren Homologen und den anderen flüssigen Kohlenwasserstoffen getrennt werden. Dieses bewerkstelligt man durch fractionirte Destillation. Alle Producte, die zwischen 80 und 120° übergehen, werden für sich aufgefangen. Dieser Antheil kommt unter dem Namen *Rohbenzol* zur Anilinfabrication in den Handel. Man verwendet jetzt zu dieser Fabrication gewöhnlich Gemische die 60 p. c. Benzol enthalten, nachdem die Praxis gelehrt hat, dass man das bessere Anilin für Farbstoffe aus einem solchen Gemenge erhält. Statt daher, wie früher üblich, das Anilin und Toluidin nach Siedepunkten zu trennen und zu mischen, stellt man jetzt direct Aniline von bestimmten Mengungsverhältnissen an Anilin und Toluidin nach bezeichneter Art her. Nachdem die Verff. noch Mansfield's als ersten Begründers der Steinkohlentheerfabrication gedacht, dessen Rectificationsapparat beschrieben, der heute nur noch historischen Werth hat, auch der Patente erwähnt haben, die Coupier u. A. auf Fractionsapparate für Theeröle genommen, wenden sie sich zur

Nitrobenzoldarstellung. Die Verff. geben eine Uebersicht der verschiedenen in Anwendung gekommenen Methoden, auf die wir verweisen, heben dann hervor, dass in neuester Zeit eiserne, ge-

schlossene mit Rührvorrichtung versehene Gefässe zur Nitrirung der Theeröle verwendet werden. Man gebraucht zur Nitrirung des Benzols entweder rauchende Salpetersäure oder ein Gemisch von mindestens 40° R. starker Salpetersäure und Schwefelsäure. Rauchende Salpetersäure bietet den Vortheil, dass in ihr das gebildete Nitrobenzol sich vollständig löst und so eine homogene Masse während der Reaction vorhanden ist.

Die Trennung des Nitrobenzols von der Säure geschieht durch Decantation. Hierauf ist das Nitrobenzol von der Säure durch Waschen zu befreien. Die Verff. schlagen einen Zusatz von Aetzammonik bei dieser Operation vor. Die Ausbeute an Nitrobenzol ist bedeutend, man erhält 130—135 Theile aus 100 Benzol; also nur 10 p. c. weniger als die Theorie erfordert. Man würde wahrscheinlich sowohl in Güte als an Ausbeute günstigere Resultate erhalten, wenn man Benzol u. Toluol jedes für sich mit Säure behandelte; denn diese Substanzen sind nicht gleich empfindlich gegen die Einwirkung der Salpetersäure und Schwefelsäure. Toluol wird von Salpetersäure weit stärker angegriffen, als Benzol. Für die Richtigkeit dieses Satzes spricht die Thatsache, dass sich in den zur Darstellung des käuflichen Nitrobenzols gebrauchten Säuren Nitrodracylsäure findet, ein Isomer der Nitrobenzoësäure $C_{14}H_5(NO_4)O_4$. Offenbar ist dieses ein Oxydationsderivat des Nitrotoluols $C_{14}H_7NO_4$ und nicht des Nitrobenzols $C_{12}H_5NO_4$.

Ferner wird das Toluol sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur von Schwefelsäure 66 p. c. angegriffen, das Benzol hingegen nicht. Es dürfte daher ein rationelles Verfahren sein, jede dieser Substanzen für sich mit einem geeigneten Säuregemische zu behandeln.

Um ein käufliches Nitrobenzol vor seiner Umwandlung in Anilin zu probiren, muss man zunächst sein specifisches Gewicht bestimmen. Dasselbe wird nach den Verff. um so höher sein, je reicher an reinem Nitrobenzol und je ärmer an Nitrotoluol das Product ist. Die Dichtigkeit des Nitrobenzols bei + 15° ist = 1,209, die des Nitrotoluols = 1,180. Es ist selbstredend, dass diese Zahlen nur dann Anhaltepunkte für die Beurtheilung des Productes sind, wenn dieses frei von unzersetzten Kohlenwasserstoffen, Dinitraten etc. ist. In diesem Falle muss man zur Destillation schreiten. Nitrobenzol hat einen Siedepunkt von 213°; Nitrotoluol von 225°. Alles was unter 213° übergeht muss beseitigt werden.

Ein gutes zur Anilinfabrication geeignetes Nitrobenzol für Roth und Violet muss zwischen 215° und 230° sieden, der grössere Antheil zwischen 220° und 227°. Auch dürfen nur Spuren von salpeteriger Säure sich bei der Destillation zeigen. — Die Verff. discutiren hierauf die Anilinfabrication.

Durch Behandlung mit reducirenden Agentien wird bekanntlich das Nitrobenzin in Anilin umgewandelt. $C_{12}H_5(NO_4) + 6H = C_{12}H_7N + 4HO$. Die fabrikmässige Ausführung dieser Reaction wird jetzt im Allgemeinen nach dem Béchamp'schen Verfahren durch Einwirkung

Substanzen an, sowie auch verschiedene Apparate und Methoden behufs Ausführung der Reaction in Gebrauch sind. Das französiche Verfahren bringt die Reduction des Nitrobenzols ohne Zuhülfenahme künstlicher Wärme hervor, während hingegen nach dem englischen Wasserdampf erforderlich ist.

Französisches Verfahren. — Die anzuwendenden Materialien werden in folgenden Verhältnissen verwandt:

100 Th. Nitrobenzol,
60—65 Th. käufliche Essigsäure,
150 Th. zerstossene Eisendrehspäne.

Das Nitrobenzol und die Eisendrehspäne werden in einen gusseisernen Kessel gebracht, dann wird die Essigsäure entweder auf einmal oder in zwei Theilen hineingegossen. Nach Verlauf einer Stunde erfolgt eine heftige Reaction, welche von starkem Aufbrausen und bedeutender Wärmeentwickelung begleitet ist, dann aber von selbst aufhört. Hierauf wird die Masse mit einer Krücke umgerührt, wonach die Reaction von Neuem beginnt. Diese Operation wiederholt man so oft, als eine Einwirkung der Massen auf einander noch wahrnehmbar ist. Nach 36 bis 48 Stunden ist die Reaction beendet. Der Kessel muss mittelst eines Deckels geschlossen werden, und mit einem Kühlapparate in Verbindung sein, sodass die entweichenden Dämpfe condensirt werden können. Die Masse stellt nach stattgehabter Einwirkung einen gleichartigen, dicken, überschüssiges Eisen enthaltenden Teig dar. Dieser Teig wird in halbcylindrische, aus dünnem Eisenbleche angefertigte Schiffchen gebracht, welche man in Glasretorten ähnlichen Gefässen der Destillation unterwirft. Dass bei dieser Destillation übergehende Gemenge von Anilin und Wasser wird mit einer kleinen Quantität Kochsalz und Natron versetzt, decantirt und rectificirt.

Zweites Verfahren. — Der Process wird in aufrecht stehenden eisernen Cylindern vorgenommen. In Mitte desselben steht eine hohle, als Dampfzuleitungsrohr dienende mit Armen zum Umrühren der Beschickung versehene Welle. Die entwickelten dampfförmigen Producte werden durch einen Kühlapparat condensirt. Nachdem Eisen und Essigsäure in den Cylinder getragen, setzt man 20 Kilogr. Nitrobenzol hinzu, worauf eine heftige Reaction eintritt. Hat dieselbe aufgehört, so wird die Welle in Bewegung gesetzt und Dampf zugelassen, während gleichzeitig der Rest des zur Verwendung kommenden Nitrobenzols in continuirlichem Strahle zufliesst. Das entstandene Anilin destillirt mit dem von der Condensation des Dampfes herrührenden Wasser über, und wird dann wie beim ersten Verfahren weiter behandelt. Die bei dieser Methode verwandten Mengenverhältnisse der Substanzen sind folgende:

100 Th. Nitrobenzol,
8—10 Th. Essigsäure,
200 Th. Eisen.

Essigsäure eine unbegrenzte Quantität Nitrobenzol in Anilin überführen kann, sobald genügend Eisen und Wasser vorhanden ist.

Zunächst wirkt die Essigsäure auf das Eisen, es bildet sich essigsaures Eisenoxydul und Wasserstoff; der Wasserstoff im Entstehungsmomente verwandelt das Nitrobenzol in Anilin und Wasser. Dann spaltet sich das essigsaure Eisenoxydul in Gegenwart von Wasser und Nitrobenzol in essigsaures Eisenoxyd und freies Eisenoxyd und reducirt das Nitrobenzol zu Anilin. Das entstandene Anilin zersetzt das essigsaure Eisenoxydul und Oxyd und schlägt sie als Oxydhydrat nieder; das Eisenoxydul verwandelt sich auf Kosten des Nitrobenzols in Oxyd, das essigsaure Anilin wirkt auf Eisen wie freie Essigsäure. Auf diese Weise setzt sich die Reaction ins Unbegrenzte fort, solange Wasser, Eisen, Nitrobenzol vorhanden sind. Als Endproduct dieses Processes treten Anilin und Eisenoxyd auf.

Die käuflichen Aniline sind, wie aus dem oben Mitgetheilten hervorgeht, stets Gemische von Anilin und Toluidin. Es kann ausser durch Nitrobenzol, welches sich der Reaction entzogen hat, sowie durch neutralen Kohlenwasserstoff, noch durch folgende secundäre Producte verunreinigt sein:

Alkaloide mit Siedepunkten über 200°, von einem Gehalte der Benzole an Hydrocarburen von grösserem Aequivalent; Phenyldiamin und Toluyldiamin, Essigsäure und deren Derivate (Acetanilid, Acetotoluid, Aceton etc.).

Die Dichtigkeit des reinen Anilins ist 1,028, die des Toluidins 1,001 bis 1,002. Ein Anilin, dessen Dichtigkeit geringer ist als 1,000, enthält Aceton oder Benzol; übersteigt das Anilin das spec. Gew. 1,030 so enthält es Nitrobenzol oder andere dichte Körper. Eine andere Methode behufs Prüfung des käuflichen Anilins besteht darin, dass man dasselbe in sein Salz oder schwefelsaures Salz verwandelt.

Auch der Siedepunkt gewährt einen grossen Stützpunkt für die Beurtheilung des Anilins, derselbe liegt beim käuflichen Anilin zwischen 180 und 200°. Alle Substanzen die unter 180° und alle die über 200° überdestilliren, beeinträchtigen den Werth des Anilins.

(*Bull. de la Soc. indust. de Mulhouse. XXXV. 1865*).

Ueber die Einwirkung des Succinchlorids auf Bittermandelöl;

von Otto Rembold.

Der Versuch Bertagnini's, der durch die Reaction zwischen Bittermandelöl und Acetylchlorid Zimmtsäure synthetisch darstellte, ist bisher wenig verallgemeinert worden, und besonders hat die Frage: ob die Wirkung der Chloride zweiatomiger Säuren jener der einatomigen analog ist, noch keine Beantwortung gefunden.

Bei einer Untersuchung der Einwirkung des Succinchlorids auf

stitution des Succinyls für Wasserstoff oder die Bildung einer neuen Säure erfolgt, sondern dass der Vorgang nach dem Schema verläuft:

$$C_7H_6O + C_4H_4O_2, Cl_2 = C_7H_6Cl_2 + C_4H_4O_3$$

d. h. es bildet sich *Chlorbenzol* und *Bernsteinsäure*, und das Succinylchlorid wirkt nicht anders, als das Phosphorsuperchlorid, mittels dessen man zuerst das Chlorbenzol aus dem Bittermandelöle dargestellt hat.

Die Substanzen reagiren in den angegebenen Verhältnissen schon in der Kälte auf einander; das Gemisch färbt sich dunkler und bald bilden sich darin Krystalle, die sich, wenn man in verschlossener Röhre bis auf 100° erhitzt, bis zum Breiigwerden der Flüssigkeit vermehren.

Nach mehrstündiger Einwirkung wurden sie abgepresst, der flüssige Theil mit zweifachschwefligsaurem Natron geschüttelt, um etwas unverändertes Bittermandelöl zu entfernen, die Krystalle der so gebildeten Benzoylverbindung getrennt, das abgelaufene Oel mit verdünnter Kalilösung behandelt, dann mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Der Siedepunkt der Flüssigkeit wurde sehr bald bei 203° constant, und das bei dieser Temperatur abgenommene farblose Destillat von dem eigenthümlichen aromatischen Geruche des Chlorbenzols und seinen sonstigen Verhältnissen gab bei der Analyse

	$C_7H_6Cl_2$	gefunden
C	— 52,2	— 52,2
H	— 3,7	— 4,0
Cl	— 44,1	— 44,3

Die Leichtigkeit, mit der das Bittermandelöl bei solcher Behandlungsweise seinen Sauerstoff gegen Chlor umtauscht, kann vielleicht benutzt werden, gewisse Chloride in die entsprechenden Sauerstoffverbindungen zu verwandeln. (*Sitzungsber. der Wiener Akad. Bd. 53. Jan. 1866.*)

Kleine Mittheilungen.

Notiz über Oxybenzaminsäure, von P. Griess. Man erhält die Oxybenzaminsäure, wenn man das Salpetersäure-Diazobenzamid *(Centralbl. 1862. S. 174)* in wässriger Lösung zum Kochen erhitzt nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_7H_3N_2O\\H_2\end{matrix}\right\}N, NHO_3 + H_2O = \left.\begin{matrix}C_7H_5O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N + HNO_3 + N_2.$$

Sie krystallisirt in weissen Säulen oder Prismen, ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Ihr Geschmack ist bitter. In ganz entsprechender Weise lässt sich auch Oxydracylaminsäure darstellen. Die 6 bekannten Säuren von derselben Zusammensetzung $C_7H_7NO_3$ lassen sich nach ihrem chemischen Verhalten und ihrer Bildungsweise in zwei verschiedene Gruppen ordnen. Die erste derselben enthält wahre Aminsäuren zweiatomiger Säuren: die Oxybenzoësäure, Oxydracylsäure und Salicylsäure, die zweite dagegen solche Säuren, welche sämmtlich als Amidosubstitutionsproducte der Benzoësäure zu betrachten sind:

I.	II.
Oxybenzaminsäure	Amidobenzoësäure
Oxydracylaminsäure	Amidodracylsäure
Salicylaminsäure	Anthranilsäure.

Alle Glieder der ersten Gruppe werden beim Kochen mit Kalilauge nach folgender Gleichung zersetzt:

$$C_7H_7NO_2 + H_2O = C_7H_6O_3 + NH_3$$

Oxybenzaminsäure	Oxybenzoësäure
Oxydracylaminsäure	Oxydracylsäure
Salicylamisääure	Salicylsäure

während die Glieder der zweiten Gruppe dabei ganz unverändert bleiben und erst beim Schmelzen mit Kalihydrat zum Theil nach folgender Gleichung zerfallen:

$$C_7H_7NO_2 = CO_2 + C_6H_7N$$

Amidosäure — Anilin

Ein anderer Unterschied zeigt sich darin, dass keine der Säuren der ersten Gruppe fähig ist, eine Diazoverbindung zu liefern, indem sie bei Einwirkung salpetriger Säure unter Stickstoffentwickelung sofort in die betreffende Oxysäure übergeführt werden, wogegen sich die Glieder der zweiten Gruppe mit Leichtigkeit in stickstoffsubstituirte Verbindungen verwandeln lassen. Es scheint in der That ein allgemeines Gesetz zu sein, dass nur wahren Amidoverbindungen diese Eigenschaft zukommt, wenigstens ist es dem Verf. nie gelungen, aus einem unzweifelhaft dem Ammoniaktypus angehörenden Körper eine Diazoverbindung darzustellen.

(Zeitschr. f. Chemie. Neue Folge. Bd. 2. Heft 1. S. 1.)

Chemische Untersuchung von Harnröhrensteinen der Schafe, von Prof. Dr. Liebner. Die Steine waren sehr hart, hatten im Innern einen weissen Kern und wogen im Durchschnitt 0,040 Grm.

Sie hatten die Zusammensetzung:

Organische Substanz	11,03
Kieselsäure	71,05
Schwefelsäure	6,24
Kalk	11,62
Magnesia und Eisen	Spuren
	99,94

(Buchner's Neues Repert. Bd. 15. S. 32. 1866.)

Darstellung und Analyse des Reichenhaller Mutterlaugen-Extractes. Der Reichenhaller Mutterlaugenextract wird aus den Mutterlaugen der oberbayrischen Salinen Berchtesgaden, Reichenhall, Traunstein und Rosenheim auf folgende Weise gewonnen. 100 Volumina der Salinenlauge von 1,250 spec. Gew. werden auf 89 Vol. kochend eingedampft, während des Eindampfens wird Chlornatrium und Chlorkalium ausgedrückt und dann die Lauge kochendheiss in Krystallisirgefässe abgezogen und dort je nach der Temperatur 48 bis 72 Stunden der Krystallisation überlassen. Dabei krystallisirt Chlorkalium aus. Die übrig bleibende Lauge wird abermals im Verhältnisse von 100 Vol. auf 89 Vol. eingedampft; während dieses Eindampfens wird Chlorkalium, Chlornatrium und auch schwefelsaure Magnesia abgeschieden und hierauf die Lauge zum zweiten Male auf Krystallisirgefässe abgezogen und darin je nach der Lufttemperatur 72—144 Stunden der Krystallisation überlassen. Dabei krystallisirt ein Doppelsalz von schwefelsaurer Magnesia mit schwefelsaurem Kali aus. Die nun übrig bleibende Lauge stellt den Reichenhaller Mutterlaugen-Extract von 1,3133 spec. Gew. dar, welcher nach einer Analyse von J. v. Liebig in einem Medicinalpfunde = 7680 Gran enthält:

Chlorkalium	189,32
Chlornatrium	157,76
Chlorlithium	4,17
Chlormagnesium	2045,04
Chlorcalcium	—
Bromnatrium	54,55
Iodnatrium	0,05
Schwefelsaure Magnesia	170,83
Wasser und organ. Substanz	4982,58

Die chemische Zusammensetzung ist somit derjenigen der Kreuznacher beinahe vollständig gleich. Der einzige Unterschied beruht chemisch darin, dass die Chlorverbindungen der Metalle der alkalischen Erden, welche bei Kreuznach 2020,70 Gran betragen, vorzugsweise aus Chlorcalcium, während dieselben bei dem Reichenhaller Extract lediglich aus Chlormagnesium bestehen. Da aber die Chlorverbindungen der beiden Metalle der alkalischen Erden in ihren medicinischen Wirkungen nicht verschieden sind, so ist damit eine Verschiedenheit in Bezug auf die Heilwirkung nicht gegeben. *(Buchner's Neues Repert. Bd. 15. S. 77. 1866.)*

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

ANZEIGER.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Am 1. Juni wurde versandt:

Zeitschrift für analytische Chemie.

Herausgegeben von

Dr. C. R. Fresenius.

4. Jahrg. Heft 3 und 4. Das 1. Heft des 5. Jahrgangs ist in der Presse und gelangt im nächsten Monat zur Ausgabe.

C. W. Kreidel's Verlag in *Wiesbaden.*

Anzeige über Apothekeneinrichtungen.

Um den Herren Pharmaceuten der Zollvereinsstaaten, welche Apotheken neu einrichten oder schon bestehende renoviren wollen, den Bezug von hier aus (bis zum Anschluss) zu erleichtern, bin ich bereit, bei vollständigen Einrichtungen in Glas-, Porcellan- und Holzgefässen die Versteuerung selbst zu übernehmen, und zwar gegen Vergütung von 2 Ngr. = 10 Kr. ö. W. per Stück Glasgefäss; $2^1/_2$ Ngr. = $12^1/_2$ Kr. ö. W. per Stück Porcellanbüchse und $^1/_4$ Ngr. = $1^1/_2$ Kr. ö. W. per Stück Holzbüchse, der nebst frachtfreien Lieferung zu Wasser nach: Altona, Berlin, Dessau, Dresden, Hamburg, Harburg, Kiel, Lauenburg, Leipzig, Lübeck, Lüneburg, Magdeburg, Riesa, Schwerin, Stettin, Torgau, Wismar, Wittenberge.

Hiernach kann sich ein Jeder der P. P. Herren Apotheker eine sichere Berechnung machen und versichert sein, nicht nur eine durchaus gleichförmige und correcte Schrift auf allen Standgefässen zu finden, sondern man wird auch gegen andere Bezugsquellen bei Glas- wenigstens ein Drittheil, bei Porcellan- und Holzbüchsen ein Fünftheil an Anschaffungskosten ersparen.

Der Ruf, den das böhmische bleifreie Glas besitzt, und die bedeutende Erweiterung meines, von meinem Vater unter der Firma **Wenzel Batka** zuerst in's Leben gerufenen Apothekeneinrichtungsgeschäfte, gewähren mir die Beruhigung, in Bezug der Billigkeit, geschmackvollen Ausstattung, Solidität und Einfachheit, sowie der schnellen Ausführung jeder billigen Anforderung gerecht werden zu können. Vollständige Prospecte über Apothekeneinrichtungen und chemische Geräthschaften werden auf Verlangen gratis per Kreuzband versendet.

Franz Batka in Prag, Böhmen.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 27. Neue Folge. 11. Jahrg. 4. Juli 1866.

Inhalt. Ueber die Entstehung der organischen Säuren, von PERSOZ. — Ueber die Einwirkung des Zinkäthyls auf Schwefelkohlenstoff, von A. Graf GRABOWSKI. — Zur Kenntniss des Xylols, von G. DEUMELANDT. — Chemische Untersuchung der Myrthe Australiens, Eugenia (Jambosa) australis, von S. DE LUCA und G. UBALDINI. — Ueber ein Verfahren, die Menge des Zuckers im Harne zu bestimmen, von G. BERGERON. — Ueber die Fabrication von Citronensäure mittels citronensaurer Magnesia, von PERRET. — Litterarische Neuigkeiten.

Ueber die Entstehung der organischen Säuren,

von PERSOZ.

Man nimmt fast allgemein an, dass die Entstehung der Säuren auf ein und dieselbe Ursache, nämlich auf die Oxydation einfacher oder zusammengesetzter Radicale zurückzuführen sei. Der Verf. hat schon vor längerer Zeit in seiner: *Introduction à l'étude de la Chimie moleculaire 1849* diese Ansicht bestritten und nach ihm hat LAURENT, obwohl weniger bestimmt, das Gleiche gethan. Er ist jetzt zur Aufstellung eines Principes gelangt, nach dem keine organische Säure als das Oxydationsproduct eines Radicals anzusehen ist, und daher auch nicht mit der Schwefelsäure ($SO_2 + O$), Kohlensäure ($CO + O$), Phosphorsäure ($PO_3 + O_2$) etc., verglichen werden kann. Die organischen Säuren, die einbasischen sowohl wie die mehrbasischen, sind complexer Natur; sie gehören je nach den Umständen ihrer Entstehung der Essigsäure-, Benzoësäure-, Sulphoweinsäure-, Sulphobenzoësäure-Gruppe an, welche letztgenannten Säuren ihrerseits durch Einwirkung von Kohlensäure oder Schwefelsäure auf Kohlenwasserstoffe entstehen. Berücksichtigt man die Veränderungen, welche die Säuren unter verschiedenen Umständen erleiden, so sieht man z. B. in der Essigsäure nicht mehr blos Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, sondern Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlensäure, welche auf innige

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ CO \end{matrix}\right\} CO + OHO$$

genügt bekannten Thatsachen. Sie erklärt: 1) Wie ein Aequivalent Wasser, d. h. eine Base ersetzt werden kann; 2) wie Kohlensäure, durch eine wasserfreie Base unter Mitwirkung von Wärme sich abscheidet; 3) warum ein Aequivalent Wasser derart auf Essigsäure einzuwirken vermag, dass es 1 Vol. Sauerstoff zur Umwandlung des Kohlenoxydes in Kohlensäure und 2 Vol. Wasserstoff zur Zurückführung des Carbürs in seinem ursprünglichen Zustand abgiebt:

$$C_2H_3 + H.$$

Diese Formel der Essigsäure lässt sich auf alle Glieder der Fettsäurereihe anwenden.

Nach Wanklyn entsteht Essigsäure durch Einwirkung von Kohlensäure auf Natriummethyl:

$$C_2H_3Na + C_2O_4 = \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ CO \end{matrix}\right\} CO + ONaO.$$

Dieser Versuch hat eine grosse Bedeutung, denn er dient als Ausgangspunkt für eine Methode, welche die weitesten Consequenzen verspricht. Man ist gegenwärtig zu der Ansicht berechtigt, dass alle Säuren organischen Ursprungs durch eine ähnliche Reaction entstehen können. Wenn man z. B. auf einen durch Kohlensäure nicht angreifbaren Kohlenwasserstoff bei Gegenwart von Wasser oder einem alkalischen Hydrat eine Cyanverbindung oder Kohlenoxychlorür oder die entsprechenden Verbindungen des Broms und Iods einwirken lässt, so ist es im Grunde dasselbe, als wenn man jenes Carbür mit Kohlensäure zusammenbringt. Es entstehen immer 2 Säuren:

1) eine einbasische, der Fettsäurereihe angehörige;

2) eine zweibasische, welche aus den Elementen — 1 Aeq. Wasserstoff + 2 Aeq. Kohlenstoff und 3 Aeq. Sauerstoff besteht.

Der Verf. stellt dies in folgender Uebersicht graphisch dar:

Einwirkung von 2 Aeq. Kohlensäure auf 2 Aeq. od. 4 Vol. Wasserstoff.

C_2HO_3, HO

$$\left.\begin{matrix} \\ \end{matrix}\right| \left.\begin{matrix} H \\ CO \end{matrix}\right| CO + O + Aq.$$

einbasische Ameisensäure.

Einwirkung von 4 Aeq. Kohlensäure auf 2 Aeq. od. 4 Vol. Wasserstoff.

$C_4O_6, 2HO$

$$\left.\begin{matrix} \\ \end{matrix}\right| \left.\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right| \begin{matrix} CO + O + Aq. \\ CO + O + Aq. \end{matrix}$$

zweibasische Oxalsäure.

Einwirkung von 2 Aeq. Kohlensäure auf Sumpfgas C_2H_4

$C_4H_3O_3, HO$

$$\left.\begin{matrix} C_2H_2 \\ \end{matrix}\right| \left.\begin{matrix} H \\ CO \end{matrix}\right| CO + O + Aq.$$

einbasische Essigsäure.

Einwirkung von 4 Aeq. Kohlensäure auf Sumpfgas C_2H_4

$C_6H_2O_6, 2HO$

$$\left.\begin{matrix} C_2H_2 \\ \end{matrix}\right| \left.\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right| \begin{matrix} CO + O + Aq. \\ CO + O + Aq. \end{matrix}$$

zweibas. Nicotin- u. Malons.

Einwirkung von 2 Aeq. Kohlensäure auf C_4H_6

$C_6H_5O_3, HO$

$C_4H_4 \left|\frac{H}{CO}\right| CO + O + Aq.$ einbasische Propionsäure.

Einwirkung von 4 Aeq. Kohlensäure auf C_4H_6

$C_8H_4O_6, 2HO$

$C_4H_4 \left|\frac{CO}{CO}\right| CO + O + Aq.$ zweibasische Bernsteinsäure.
$CO + O + Aq.$

Einwirkung von 2 Aeq. Kohlensäure auf C_6H_8

$C_8H_7O_3, HO$

$C_6H_6 \left|\frac{H}{CO}\right| CO + O + Aq.$ einbasische Buttersäure.

Einwirkung von 4 Aeq. Kohlensäure auf C_6H_8

$C_{10}H_6O_6, 2HO$

$C_6H_6 \left|\frac{CO}{CO}\right| CO + O + Aq.$ zweibas. Pyroweinsäure.
$CO + O + Aq.$

Einwirkung von 2 Aeq. Kohlensäure auf C_8H_{10}

$C_{10}H_9O_3, HO$

$C_8H_8 \left|\frac{H}{CO}\right| CO + O + Aq.$ einbasische Valeriansäure.

Einwirkung von 4 Aeq. Kohlensäure auf C_8H_{10}

$C_{12}H_8O_6, 2HO$

$C_8H_8 \left|\frac{CO}{CO}\right| CO + O + Aq.$ zweibasische Adipinsäure.
$CO + O + Aq.$

Einwirkung von 2 Aeq. Kohlensäure auf $C_{10}H_{12}$

$C_{12}H_{11}O_3, H_3O$

$C_{10}H_{10} \left|\frac{H}{CO}\right| CO + O + Aq.$ einbasische Capronsäure.

Einwirkung von 4 Aeq. Kohlensäure auf $C_{10}H_{12}$

$C_{14}H_{13}O_6, 2HO$

$C_{10}H_{10} \left|\frac{CO}{CO}\right| CO + O + Aq.$ zweibasische Pimelinsäure.
$CO + O + Aq.$

Einwirkung von 2 Aeq. Kohlensäure auf $C_{12}H_{14}$

$C_{14}H_{13}O_3, HO$

$C_{12}H_{12} \left|\frac{H}{CO}\right| CO + O + Aq.$ einbasische Oenanthylsäure.

Einwirkung von 2 Aeq. Kohlensäure auf $C_{12}H_{14}$

$C_{16}H_{12}O_6, 2HO$

$C_{12}H_{12} \left|\frac{CO}{CO}\right| CO + O + Aq.$ zweibasische Suberinsäure.
$CO + O + Aq.$

Einwirkung von 2 Aeq. Kohlensäure auf $C_{16}H_{18}$

$C_{18}H_{17}O_3, HO$

$C_{16}H_{16}\left|\frac{H}{CO}\right|CO + O + Aq.$ einbasische Pelargonsäure.

Einwirkung von 4 Aeq. Kohlensäure auf $C_{16}H_{18}$

$C_{20}H_{16}O_6, 2HO$

$C_{16}H_{16}\left|\frac{CO}{CO}\right|\begin{matrix}CO + O + Aq.\\ CO + O + Aq.\end{matrix}$ zweibasische Sebacylsäure.

Man kann auf diese Weise die ganze Reihe der Fettsäuren und der entsprechenden zweibasischen construiren. Dieselbe Formel lässt sich auch für die aromatischen Säuren anwenden:

Einwirkung von 2 Aeq. Kohlensäure auf Benzol $C_{12}H_6$

$C_{14}H_5O_3, HO$

$C_{12}H_4\left|\frac{H}{CO}\right|CO + O + Aq.$ einbasische Benzoësäure.

Einwirkung von 4 Aeq. Kohlensäure auf Benzol $C_{12}H_6$

$C_{16}H_4O_6, 2HO$

$C_{12}H_4\left|\frac{CO}{CO}\right|\begin{matrix}CO + O + Aq.\\ CO + O + Aq.\end{matrix}$ zweibasische Phthalsäure.

und im Allgemeinen auf alle Verbindungen organischen Ursprungs, welche auf Kohlensäure einwirken können, mit dem Unterschiede, dass nach der Natur des Radicals das grössere Viereck in der graphischen Formel nicht wie bei der Ameisen- und Oxalsäure leer ist, oder wie bei den übrigen Säuren einen Kohlenwasserstoff, sondern Verbindungen des Stickstoffs, Phosphors oder Arsens mit Wasserstoff, oder noch zusammengesetztere Radicale einer mehr oder weniger hohen Ordnung enthält. Alle diese Säuren ohne Ausnahme haben eine Sättigungscapacität, welche durch das Kohlensäure-Aequivalent, oder wenn man will, durch den „*polaren*" Sauerstoff, bestimmt ist, der sich ausserhalb der graphischen Quadrate befindet.

Bemerkenswerth ist, dass diejenigen Säuren, welche zum Radical ein einfaches oder zusammengesetztes Ammoniak aus der Gruppe des Stickstoffs, des Phosphors, des Arsens und des Antimons enthalten, sich wie Basen verhalten, wenn sie mit starken Säuren zusammentreffen. Die Asparaginsäure, das Anilin, das Glykokoll, die Kakodylsäure liefern Beispiele hierzu.

Einwirkung von 2 Aeq. Kohlensäure auf Holzgeist

$C_4H_3O_5, HO$

$C_2H_2O_2\left|\frac{H}{CO}\right|CO + O + Aq.$ einbasische Glykolsäure.

Einwirkung von 4 Aeq. Kohlensäure auf Holzgeist

$C_6H_2O_8, 2HO$

$C_2H_2O_2\left|\frac{CO}{CO}\right|\begin{matrix}CO + O + Aq.\\ CO + O + Aq.\end{matrix}$ zweibasische Tartronsäure.

Einwirkung von 2 Aeq. Kohlensäure auf Alkohol

$C_6H_5O_5, HO$

$C_4H_4O_2 \left|\frac{H}{CO}\right| CO + O + Aq.$ einbasische Milchsäure.

Einwirkung von 4 Aeq. Kohlensäure auf Alkohol

$C_8H_4O_8, 2HO$

$C_4H_4O_2 \left|\frac{CO}{CO}\right| \begin{matrix} CO + O + Aq. \\ CO + O + Aq. \end{matrix}$ einbasische Aepfelsäure.

Einwirkung von 4 Aeq. Kohlensäure auf Glykokol $C_4H_6O_4$

$C_8H_4O_{10}, 2HO$

$C_4H_4O_4 \left|\frac{CO}{CO}\right| \begin{matrix} CO + O + Aq. \\ CO + O + Aq. \end{matrix}$ zweibasische Weinsäure.

Einwirkung von 6 Aeq. Kohlensäure auf Propyl-Alkohol

$C_{12}H_5O_{11}, 3HO$

$C_6H_4O_2 \left|\begin{matrix} H \\ CO \\ CO \\ CO \end{matrix}\right| \begin{matrix} CO + O + Aq. \\ CO + O + Aq. \\ CO + O + Aq. \end{matrix}$ dreibasische Citronensäure.

Einwirkung von 4 Aeq. Kohlensäure auf Formyl-Aldehyd

$C_6O_8, 2HO$

$C_2O_2 \left|\frac{CO}{CO}\right| \begin{matrix} CO + O + Aq. \\ CO + O + Aq. \end{matrix}$ zweibasische Mesoxalsäure.

Einwirkung von 4 Aeq. Kohlensäure auf Aldehyd $C_4H_4O_2$

$C_8H_2O_8, 2HO$

$C_4H_2O_2 \left|\frac{CO}{CO}\right| \begin{matrix} CO + O + Aq. \\ CO + O + Aq. \end{matrix}$ Säure erhalten beim Erhitzen auf 200° im geschloss. Rohre.

Einwirkung von 2 Aeq. Kohlensäure auf Harnstoff

$C_4H_3N_2O_5, HO$

$C_2H_2N_2O_2 \left|\frac{H}{CO}\right| CO + O + Aq.$ einbasische Allophansäure.

Einwirkung von 2 Aeq. Kohlensäure auf Phenylalkohol

$C_{14}H_5O_5, HO$

$C_{12}H_4O_2 \left|\frac{H}{CO}\right| CO + O + Aq.$ einbasische Salicylsäure.

Einwirkung von 4 Aeq. Kohlensäure auf Phenylalkohol

$C_{16}H_4O_8, 2HO$

$C_{12}H_4O_2 \left|\frac{CO}{CO}\right| \begin{matrix} CO + O + Aq. \\ CO + O + Aq. \end{matrix}$ zweibas. Hyper-Salicylsäure.

Einwirkung von 2 Aeq. Kohlensäure auf Ammoniak

$NH_2C_2O_3, HO$

$\left|\begin{array}{c|c} NH & \frac{H}{CO} \end{array}\right| CO + O + Aq.$ einbasische Carbaminsäure.

Einwirkung von 4 Aeq. Kohlensäure auf Ammoniak

$NHC_4O_6, 2HO$

$\left|\begin{array}{c|c} NH & \frac{CO}{CO} \end{array}\right| \begin{array}{l} CO + O + Aq. \\ CO + O + Aq. \end{array}$ zweib. Hyper-Carbaminsäure.

Einwirkung von 2 Aeq. Kohlensäure auf Methylamin

$C_4H_4NO_3, HO$

$\left|\begin{array}{c|c} C_2H_3N & \frac{H}{CO} \end{array}\right| CO + O + Aq.$ einbasische Methyl-Carbaminsäure (Glykohol.)

Einwirkung von 4 Aeq. Kohlensäure auf Methylamin

$C_6H_3NO_6, 2HO$

$\left|\begin{array}{c|c} C_2H_3N & \frac{CO}{CO} \end{array}\right| \begin{array}{l} CO + O + Aq. \\ CO + O + Aq. \end{array}$ zweibasische Hypermethyl-Carbaminsäure.

Einwirkung von 2 Aeq. Kohlensäure auf Aethylamin

$C_6H_6NO_3, HO$

$\left|\begin{array}{c|c} C_4H_5N & \frac{H}{CO} \end{array}\right| CO + O + Aq.$ einbasische Aethyl-Carbaminsäure (Alanin.)

Einwirkung von 4 Aeq. Kohlensäure auf Aethylamin

$C_8H_5NO_6, 2HO$

$\left|\begin{array}{c|c} C_4H_5N & \frac{CO}{CO} \end{array}\right| \begin{array}{l} CO + O + Aq. \\ CO + O + Aq. \end{array}$ zweibas. Hyperäthyl-Carbamins. (Asparaginsäure.)

Wenn man in den kleineren Quadraten an Stelle des Kohlenoxyds schweflige Säure setzt, so erhält man nicht minder glatte Reactionen.

Einwirkung von 2 Aeq. Kohlensäure auf Sumpfgas

$C_4H_3O_3, HO$

$\left|\begin{array}{c|c} C_2H_2 & \frac{H}{CO} \end{array}\right| CO + O + Aq.$ Essigsäure.

Einwirkung von 2 Aeq. Schwefelsäure auf Essigsäure

$C_4H_2S_2O_8, 2HO$

$\left|\begin{array}{c|c} C_2H_2 & \frac{CO}{SO_2} \end{array}\right| \begin{array}{l} CO + O + Aq. \\ SO_2 + O + Aq. \end{array}$ zweibas. Sulpho-Essigsäure.

Einwirkung von 2 Aeq. Kohlensäure auf Benzol $C_{12} H_6$

$C_{14}H_5O_3, HO$

$\left|\begin{array}{c|c} C_{12}H_4 & \frac{H}{CO} \end{array}\right| CO + O + Aq.$ Benzoësäure

Einwirkung von 2 Aeq. Schwefelsäure auf Benzoësäure.

$C_{14}H_4S_2O_8, 2HO$

$\left|\begin{array}{c|c} C_{12}H_4 & \frac{CO}{SO_2} \end{array}\right| \begin{array}{l} CO + O + Aq. \\ SO_2 + O + Aq. \end{array}$ zweibasische Sulphobenzoës.

Ebenso glatt ist die Reaction der Schwefelsäure auf Kohlenwasserstoffe und alle diejenigen Verbindungen, welche sich bei ihrer Gegenwart nicht spalten. So z. B. giebt sie mit Sumpfgas 2 der Essigsäure und der Hyperessigsäure (Nicotinsäure) entsprechende Säuren.

Einwirkung von 2 Aeq. Schwefelsäure auf Sumpfgas
$C_2H_3S_2O_5, HO$

$$\left|\begin{array}{c|c} C_2H_2 & \frac{H}{SO_2} \end{array}\right| SO_2 + O + Aq.$$ einbas. Sulphometholsäure.

Einwirkung von 4 Aeq. Schwefelsäure auf Sumpfgas
$C_2H_2S_4O_{10}, 2HO$

$$\left|\begin{array}{c|c} C_2H_2 & \begin{array}{c} SO_2 \\ SO_2 \end{array} \end{array}\right| \begin{array}{l} SO_2 + O + Aq. \\ SO_2 + O + Aq. \end{array}$$ zweibasische Hypersulphometholsäure.

Einwirkung von 2 Aeq. Schwefelsäure auf C_4H_6
$C_4H_5S_2O_5, HO$

$$\left|\begin{array}{c|c} C_4H_4 & \frac{H}{SO_2} \end{array}\right| SO_2 + O + Aq.$$ einbas. Sulphoätholsäure.

Einwirkung von 4 Aeq. Schwefelsäure auf C_4H_6
$C_4H_4S_4O_{10}, 2HO$

$$\left|\begin{array}{c|c} C_4H_4 & \begin{array}{c} SO_2 \\ SO_2 \end{array} \end{array}\right| \begin{array}{l} SO_2 + O + Aq. \\ SO_2 + O + Aq. \end{array}$$ zweibasische Hypersulphoätholsäure.

Mit Benzol entstehen 2 der Benzoë- und der Phthalsäure entsprechende Säuren.

Einwirkung von 2 Aeq. Schwefelsäure auf Benzol
$C_{12}H_5S_2O_5, HO$

$$\left|\begin{array}{c|c} C_{12}H_4 & \frac{H}{SO_2} \end{array}\right| SO_2 + O + Aq.$$ einbasische Sulphobenzoësäure (MITSCHERLICH.)

Einwirkung von 4 Aeq. Schwefelsäure auf Benzol
$C_{12}H_4S_4O_{10}, 2HO$

$$\left|\begin{array}{c|c} C_{12}H_4 & \begin{array}{c} SO_2 \\ SO_2 \end{array} \end{array}\right| \begin{array}{l} SO_2 + O + Aq. \\ SO_2 + O + Aq. \end{array}$$ zweibas. Hypersulphobenzoësäure (HOFMANN.)

Ebenso wirkt die Schwefelsäure auf Alkohol z. B.

Einwirkung von 2 Aeq. Schwefelsäure auf Holzgeist
$C_2H_3S_2O_7, HO$

$$\left|\begin{array}{c|c} C_2H_2O_2 & \frac{H}{SO_2} \end{array}\right| SO_2 + O + Aq.$$ einbas. Sulphomethylsäure.

Einwirkung von 4 Aeq. Schwefelsäure auf Holzgeist
$C_2H_2S_4O_{12}, 2HO$

$$\left|\begin{array}{c|c} C_2H_2O_2 & \begin{array}{c} SO_2 \\ SO_2 \end{array} \end{array}\right| \begin{array}{l} SO_2 + O + Aq. \\ SO_2 + O + Aq. \end{array}$$ zweibasische Hypersulphomethylsäure.

Einwirkung von 2 Aeq. Schwefelsäure auf Alkohol

$C_4H_5S_2O_7, HO$

$\left| C_4H_4O_2 \right| \begin{matrix} H \\ SO_2 \end{matrix} \Big| SO_2 + O + Aq.$ einbasische Sulphoweinsäure.

Einwirkung von 4 Aeq. Schwefelsäure auf Alkohol

$C_4H_4S_4O_{12}, 2HO$

$\left| C_4H_4O_2 \right| \begin{matrix} SO_2 \\ SO_2 \end{matrix} \Big| \begin{matrix} SO_2 + O + Aq. \\ SO_2 + O + Aq. \end{matrix}$ zweibasische Hypersulphoweinsäure.

Auf Ammoniak wirkt die Schwefelsäure ebenso wie die Kohlensäure.

Einwirkung von 2 Aeq. Schwefelsäure auf Ammoniak

$NH_2S_2O_5, HO$

$\left| NH \right| \begin{matrix} H \\ SO_2 \end{matrix} \Big| SO_2 + O + Aq.$ einbasische Sulphaminsäure.

Einwirkung von 4 Aeq. Schwefelsäure auf Ammoniak

$\left| NH \right| \begin{matrix} SO_2 \\ SO_2 \end{matrix} \Big| \begin{matrix} SO_2 + O + Aq. \\ SO_2 + O + Aq. \end{matrix}$ zweibas. Hypersulphamins.

Diese Formeln führen zu folgenden allgemeinen Gesetzen:

1. Allemal, wenn bei irgend einer Reaction ein Aeq. polarer Sauerstoff verschwindet, ist die Sättigungscapacität um eine Einheit vermindert; so ist, wenn die Säure einbasisch ist, das Product also neutral, wenn sie zweibasisch ist, ist das Product einbasisch etc.

2. Wenn die Reaction nicht auf Kosten des polaren Sauerstoffes erfolgt, so ändert sich die Sättigungscapacität nicht. Die Aepfelsäure und die Citronensäure sind hierzu schlagende Beispiele. Wenn man dieselben der Wärme aussetzt, so verlieren beide 2 Aeq. Wasser, um sich in Fumar- (zweibasisch), resp. in Aconitinsäure (dreibasisch) umzuwandeln (Pelouze, Laseigne, Thalström, Grasso).

$C_8H_4O_8, 2HO$

$\left| C_4H_4O_2 \right| \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \Big| \begin{matrix} CO + O + Aq. \\ CO + O + Ab. \end{matrix}$ Aepfelsäure.

$C_8H_2O_6, 2HO$

$\left| C_4H_2 \right| \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \Big| \begin{matrix} CO + O + Aq. \\ CO + O + Aq. \end{matrix}$ Fumarsäure.

$C_{12}H_5O_{11}, 3HO$

$\left| C_6H_5O_2 \right| \begin{matrix} CO \\ CO \\ CO \end{matrix} \Big| \begin{matrix} CO + O + Aq. \\ CO + O + Aq. \\ CO + O + Aq. \end{matrix}$ Citronensäure.

$C_{12}H_3O_9, 3HO$

$\left| C_6H_3 \right| \begin{matrix} CO \\ CO \\ CO \end{matrix} \Big| \begin{matrix} CO + O + Aq. \\ CO + O + Aq. \\ CO + O + Aq. \end{matrix}$ Aconitinsäure.

Dieser Versuch lässt sich nur durch eine Verbrennung erklären, welche innerhalb der „*primären*" Zelle (im grossen Quadrate links) stattgefunden hat, und welche ähnlich derjenigen ist, welche eintritt, wenn die Moleküle des Alkohols auf sich selbst reagiren, um Aether zu bilden.

Folgende Thatsachen werden dieser Anschauung als Stütze dienen:

Wenn unter bestimmten Bedingungen die Elemente von Ammoniak auf Aepfelsäure einwirken, so entsteht Asparaginsäure, welche dieselbe Sättigungscapacität besitzt; deshalb hat sich die Reaction nicht auf den polaren Sauerstoff, sondern auf den Aldehyd in der primären Zelle erstreckt und 2 Aeq. Wasser sind ausgetreten.

Einwirkung von 1 Aeq. Ammoniak NH_3 auf den Aldehyd in der primären Zelle der Aepfelsäure:

$$\left\{\begin{array}{l} C_8H_4O_8, 2\,HO \\ \boxed{C_4H_4O_2 \left|\begin{array}{c} CO \\ CO \end{array}\right.} \begin{array}{l} CO + O + Aq. \\ CO + O + Aq. \end{array} \quad \text{Aepfelsäure.} \\ C_8H_5NO_6\,2\,HO \\ \boxed{C_4H_5N \left|\begin{array}{c} CO \\ CO \end{array}\right.} \begin{array}{l} CO + O + Aq. \\ CO + O + Aq. \end{array} \quad \text{Asparaginsäure.} \end{array}\right.$$

Die Asparaginsäure kann nicht als einbasisch angesehen werden, wenn man die Zusammensetzung ihres Silbersalzes oder die des Asparagins studirt, welches das Product der Einwirkung von Ammoniak auf Asparaginsäure ist. Hier geschieht die Verbrennung auf Kosten von 1 Aeq. polarem Sauerstoff, welcher eins der 3 Aeq. Wasserstoff im Ammoniak oxydirt und Asparagin giebt.

$$\boxed{\begin{array}{c} C_4H_5N \\ H_2N \end{array} \left|\begin{array}{c} CO \\ CO \end{array}\right.} \begin{array}{l} CO \\ CO \end{array} + O + Aq.$$

und dieses seinerseits verbindet sich wieder mit 1 Aeq. Ammoniak zu Asparagin-Ammoniumoxyd. Der Versuch zeigt, dass der Stickstoff in diesem Salze $C_8H_8N_2O_6 + NH_4O$ in drei verschiedenen Zuständen enthalten ist. 1 Aeq. Stickstoff ist in Form von Ammoniumoxyd vorhanden und lässt sich durch starke Basen ersetzen, welche mit dem Asparagin analoge Verbindungen eingehen. Ein zweites Aeq. ist in der Form von Amid darin enthalten und entwickelt sich durch Aufkochen mit einer Lösung von Baryt und Kalk als Ammoniak, während Asparaginsäure mit dem Alkali in Verbindung tritt. Das dritte Element endlich, welches in der primären Zelle enthalten ist, lässt sich nur durch Glühen mit einem alkalischen Hydrate austreiben.

Allgemein ist man über die Constitution der Salicylsäure einig, weil man sie synthetisch aus Phenylalkohol und den Elementen der Kohlensäure dargestellt hat.

$$\boxed{C_{12}H_4O_2 \left|\begin{array}{c} H \\ CO \end{array}\right.} CO + O + Aq.$$

Sie ist einbasisch und dennoch giebt sie bei der Aetherification

mit Holzgeist ein Product, welches nicht die Eigenschaften der gewöhnlichen zusammengesetzten Aether besitzt, denn die letzteren sind immer neutral, während der Salicylsäuremethyläther sich wie eine wahre Säure verhält, d. h. sich mit Basen verbindet und Basen giebt.

Da dem so ist, so folgt, dass die Reaction nicht wie bei allen übrigen Aethern auf Kosten des polaren Sauerstoffs, sondern innerhalb der primären Zelle von Statten geht.

Einwirkung von Salicylsäure auf Holzgeist $C_2H_4O_2$

$$\left\{\begin{array}{l} \overline{\left|C_{12}H_4O_2\left|\frac{H}{CO}\right|CO\right. + O + Aq.} \quad \begin{matrix}C_{14}H_5O_5,HO\\ \text{Salicylsäure.}\end{matrix} \\ \overline{\left|C_{14}H_6O_3\left|\frac{H}{CO}\right|CO\right. + O + Aq.} \quad \begin{matrix}C_{16}H_7O_6,HO\\ \text{Salicylsäuremethyläther.}\end{matrix} \end{array}\right.$$

Es findet hierbei Elimination von 1 Aeq. Wasser statt, gerade so, als wenn man unter passenden Bedingungen den Holzgeist direct auf den Phenylalkohol in der primären Zelle hätte einwirken lassen.

$$\overline{\left|C_{12}H_4O_2\left|\frac{H}{CO}\right|CO\right. + O + Aq.}$$

Wenn man Salicylsäure mit Aldehyd $C_4H_4O_2$ zusammenbringt, so findet in der primären Zelle sowohl, als auch auf Kosten des polaren Sauerstoffs Verbrennung statt. Es werden 3 Aeq. Wasser eliminirt und ein völlig neutraler Körper, das Cumarin, entsteht,

$$\overline{\left|C_{16}H_6O_2\left|\frac{CO}{CO}\right|\right.} \quad C_{18}H_6O_4$$

welche mit einem alkalischen Hydrat behandelt, die Elemente von Wasser fixirt und Cumarinsäure giebt:

$$\overline{\left|C_{16}H_6O_2\left|\frac{H}{CO}\right|CO\right. + O + Aq.} \quad C_{18}H_7O_5,HO$$

Der Verf. will schliesslich noch dem Einwurfe begegnen, dass sein Princip der Entstehung der organischen Säuren im Widerstreite mit demjenigen ist, welches man allgemein für die Entstehung der anorganischen Säuren gelten lässt, die als Oxydationsproducte der Radicale betrachtet werden; doch ist dieser Widerspruch nur scheinbar.

Macht man sich von der herkömmlichen Ansicht frei, welche Säuren und Basen als zwei elektrisch entgegengesetzte binäre Verbindungen unterscheidet, so hat man es nur mit Salzbildnern zu thun, d. h. mit Oxyden von einfachen oder zusammengesetzten Radicalen. Das Studium des Ammoniaks hat zur Auffindung einer Vermittelung zwischen jenen beiden Körperclassen geführt. Das Ammoniak selbst,

welches weder Säure noch Base ist, nimmt basische Eigenschaften an, und wird z. B. dem Kali ganz analog, wenn es sich mit 1 Aeq. Wasser verbindet. Dann lässt sich seine Verbindung mit Schwefelsäure darstellen durch:

$$SO_3 + (NH_2H)O$$

und die des Kalis mit Schwefelsäure durch:

$$SO_3 + (K)O.$$

Dasselbe gilt auch für die substituirten Ammoniake und die Alkaloide, welche sich mit Sauerstoffsäuren immer nur unter Mitwirkung von 1 Aeq. Wasser verbinden. Der Sauerstoff dieses Wasseräquivalents bestimmt die Eigenschaften des Oxydes und seine Sättigungscapacität. Steht dies fest, so ist es leicht zu zeigen, dass die organischen Säuren in doppelter Beziehung die grösste Aehnlichkeit mit dem Ammoniak zeigen, nämlich:

1. Ihre Sättigungscapacität entspricht 1 Aeq. Kohlensäure, welche 1 Aeq. polaren Sauerstoff besitzt.

2. Die Kohlensäure, welche isomorph mit dem Wasser ist, besteht aus 2 Vol. Kohlenoxyd und 1 Vol. Sauerstoff, condensirt auf 2 Vol. Ebenso besteht 1 Aeq. Wasser aus 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff condensirt auf 2 Vol. Dampf.

Wenn nun der Versuch zeigt, dass $(R + H) + O$ ein basisches Oxyd giebt, so lässt sich begreifen, dass $(R + CO) + O$ ein saures Oxyd ist. Hiernach lässt sich folgende Zusammenstellung von Salzbildnern (Säuren und Basen) geben:

$(NO_4) + O$ = Salpetersäure	$\left\{\begin{matrix}COH_3\,CO\\CO\end{matrix}\right\} + O$	Essigsäure.
$(SO_2) + O$ = Schwefelsäure	$\left\{\begin{matrix}C_4H_5\,CO\\CO\end{matrix}\right\} + O$	Propionsäure.
$(Ka) + O$ = Kaliumoxyd	$\left\{\begin{matrix}NH_3\\H\end{matrix}\right\} + O$	Ammoniumoxyd.
$(Ag) + O$ = Silberoxyd	$\left\{\begin{matrix}NH_7C_4\\H\end{matrix}\right\} + O$	Aethylammoniumoxyd.
$(Fe) + O$ = Eisenoxydul	$\left\{\begin{matrix}NH_5C_2\\H\end{matrix}\right\} + O$	Methylammoniumoxyd.

Zur Vervollständigung dieser Betrachtung würde es nöthig sein, noch auf die Methoden einzugehen, nach welchen man die Kohlensäure zur Erzeugung der organischen Säuren auf die verschiedenen Körper einwirken lässt, und die Relationen auseinander zu setzen, welche zwischen den letzteren bestehen. Allein der Verf. will nicht eher zu diesem Studium übergehen, als bis er die Gesetze der Zersetzung und Bildung der Alkohole, Aldehyde, Aether, Ammoniake und Kohlenwasserstoffe besprochen hat. (*Annal. de Chim. et de Phys. 4. Sér. T. 7. p. 323. Mars 1866.*)

Ueber die Einwirkung des Zinkäthyls auf Schwefelkohlenstoff,

von A. Graf Grabowski.

Schwefelkohlenstoff und Zinkäthyl reagiren sofort heftig aufeinander; man kann die Reaction durch Aetherzusatz mässigen. Besser noch ist es, wenn man in eine mit Kohlensäure gefüllte etwa 1 Meter lange, 15 Mm. weite, unten geschlossene Röhre zuerst das Zinkäthyl (25—30 Gr.) bringt, durch Eis abkühlt und dann das doppelte Volumen Schwefelkohlenstoff nachfliessen lässt. Die Flüssigkeit beginnt bald zu sieden. Man fährt fort zu kühlen, lässt dann die Reaction bei der Lufttemperatur sich vollenden und erwärmt schliesslich bis auf 50—60°. Dann schmilzt man zu und bringt in ein Wasserbad. Schon nach 1 Stunde ist der Röhreninhalt grösstentheils fest geworden. Beim Oeffnen tritt ein brennbares Gas heraus, welches aus Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, atmosphärischer Luft, Schwefelkohlenstoffdampf und Elaylgas besteht. Nach der Verjagung des Schwefelkohlenstoffs erhält man eine feste, braunglänzende, trockene Masse. Die Zusammensetzung derselben war bei verschiedenen Bereitungen sehr schwankend.

	I.	II.	III.	IV.	$C_5H_{10}S_2Zn$
C	27,6	20,7	20,0	19,9	30,1
H	4,6	4,1	4,1	3,8	5,0
S	31,2	25,8	27,9	25,9	32,2
Zn	34,6	41,7	42,2	—	32,7

Man sieht, dass nur I mit der Formel $C_5H_{10}S_2Zn$ annähernd übereinstimmt. Diese Formel würde einer einfachen Addition der beiden zur Einwirkung gebrachten Substanzen entsprechen:

$$CS_2 + (C_2H_5)_2Zn = C_5H_{10}S_2Zn$$

Auch zeigte das Gesammtgewicht des Productes bei 2 Versuchen nur einen Verlust zu 2 p. c. Der Verf. glaubt, dass die obigen Abweichungen durch eine nicht zu umgehende Beimischung von Zinkoxyd zu erklären seien.

Diese Zinkverbindungen sind unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, kaum löslich in Kalilauge und Ammoniak und werden durch Säuren unter Schwefelwasserstoffentwickelung zersetzt. Bei der trocknen Destillation erhält man ein flüssiges, penetrant nach Knoblauch riechendes Oel; ebenso beim Zersetzen mit Salzsäure. Dasselbe wurde rectificirt; der Siedepunkt stieg dabei von 80 bis 180°. Der Hauptbestandtheil, der zwischen 130—150° übergeht, hat die Zusammensetzung: $C_5H_{10}S$

	I.	II.	III.	IV.	$C_5H_{10}S$
C	58,5	58,7	57,6	57,5	58,8
H	10,0	10,1	9,8	10,2	9,8
S	31,8	32,1	—	—	31,4

I. und II. waren durch Zersetzung der Zinkverbindung mit Salzsäure,

III. u. IV. durch trockene Destillation derselben erhalten. Die Dampfdichte von I. u. II., nach DUMAS bestimmt, ergab sich zu 3,17, für III. u. IV. zu 3,24; berechnet ist 3,53. Die Partien von niedrigerem Siedepunkte gaben kleinere Gehalte von Kohlenstoff und Wasserstoff und einen höheren Gehalt an Schwefel, was der Verfasser durch eine Beimischung von Schwefelwasserstoff zu erklären geneigt ist.

Quecksilberverbindung. Durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Quecksilberchlorid und Oel entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag und aus der schnell abfiltrirten Flüssigkeit scheiden sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade schön irisirende Blättchen ab, welche unter der Luftpumpe getrocknet, einen silberartigen Glanz zeigten und schwach nach Knoblauch rochen. Die Analyse entsprach der Formel: $C_5H_{10}S$, $HgCl_2$, HgS (gef. 9,1 C, 2,0 H, 65,7 Hg, 11,9 Cl, 11,0 S; ber. 9,9 C, 1,7 H, 66,2 Hg, 11,6 Cl, 10,6 S.) Der zuerst filtrirte Niederschlag scheint dieselbe Zusammensetzung zu haben. —

Silberverbindung. Auf ähnliche Weise erhalten; flockige, gelbe, mikroskopische Nadeln, frei von Schwefel. $C_5H_{10}O + Ag_2O + NAgO_3$ (gef. 12,2 C, 2,0 H, 3,1 N, 64,2 Ag; ber. 12,3 C, 2,0 H, 2,9 N, 64,4 Ag).

KOLBE giebt in seinem vor Kurzem erschienenen Werke: „*Das chem. Laboratorium der Universität Marburg*" *S. 33* folgende ihm von FRANKLAND gewordene Notiz: Durch Behandlung von Schwefelkohlenstoff mit Zinkäthyl, welche bei gewöhnlicher Temperatur langsam, aber bei 100° unter Ausstossung von Aethylengas kräftig auf einander wirken, erhält man eine Reihe interessanter, kohlenstoffreicher Schwefelverbindungen, welche die Zusammensetzungsweise und alle Eigenschaften der Mercaptane besitzen. Eine derselben hat die Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} C \Big\} S = \left.\begin{matrix} C_3H_7 \\ H \end{matrix}\right\} S, \text{ d. i. Propyl-Mercaptan;}$$

die andere:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} C \Big\} S = \left.\begin{matrix} C_3H_6(C_2H_5) \\ H \end{matrix}\right\} S, \text{ d. i. äthylirter Propyl-Mercaptan.*}$$

Die Formel der letzteren Verbindung unterscheidet sich von der des Verf. um ein Plus von H_2. Wenn FRANKLAND's Formel die richtige ist, so würde die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Zinkäthyl sich durch die Gleichung:

$$CS_2 + 2\,(C_4H_{10}Zn) = C_5H_{12}S_2Zn_2 + 2\,(C_2H_4)$$

darstellen, d. h. es müsste 1 Mol. Zinkäthyl unter Abgabe von Aethylen ganz zersetzt werden und die Menge dieses Gases, die austritt,

* Auch HLASIWETZ hat schon 1863 die eigenthümliche Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Zinkäthyl beobachtet, worüber im Almanach der Wiener Akademie 1865. S. 276 berichtet wurde. Auf seine Veranlassung hat der Verf. die obigen Versuche ausgeführt.

müsste sehr beträchtlich sein. Ein directer Versuch hat indess dem Verf. gezeigt, dass bei der Einwirkung von 6,3 Gr. Zinkäthyl auf das doppelte Volumen Schwefelkohlenstoff nur 400 C.-C. Gas austreten, welche kaum zur Hälfte aus Aethylen bestanden.

Rieth und Beilstein haben früher (*Centralbl. 1862. S. 1007*) gezeigt, dass man mittelst Chloroform und Zinkäthyl zum Amylen gelangen kann. Chloroform und Schwefelkohlenstoff aber gehören demselben mechanischen Typus an, und es wäre daher auch nicht auffallend, wenn sich der Kohlenstoff der beiden Verbindungen in derselben Weise mit Aethyl verbände, und das gleiche Badical C_5H_{10} lieferte, welches das des Amylens und zweiatomig wäre. Inzwischen macht die Untersuchung Husemann's über das Aethylensulphür C_2H_4S und das Propylensulphür $C_3H_6S_2$, welcher zufolge diese beiden Körper krystallisirte Verbindungen sind, es wahrscheinlich, dass auch ein Amylensülphür, $C_5H_{10}S$ in seinen physikalischen Eigenschaften sich diesen anschliessen würde und dass die erhaltene Verbindung nur isomer mit demselben ist.

Zinkmethyl und Schwefelkohlenstoff geben eine ähnliche Reaction; auch Zinkäthyl und Senföl wirken auf einander ein und geben eine Zinkverbindung, die jedoch der Zersetzung und Isolirung des an das Schwefelzink gebundenen organischen Antheils grosse Schwierigkeiten entgegensetzt. Mit Phenyl-Mercaptan wird das Zinkäthyl zersetzt. (*Annalen d. Chemie u. Pharm. Bd. 138. S. 165. Mai 1866.*)

Kleine Mittheilungen.

Zur Kenntniss des Xylols, von G. Deumelandt. Zur Darstellung des *Nitroxylols* $C_8H_9(NO_2)$ wandte der Verf. ein constant bei 140° siedendes Xylol an, welches sich sehr leicht nitrirt, wobei sich indess Di- und Trinitroxylol mitbildet. Man reinigt die gebildeten Nitroverbindungen durch Schütteln mit Ammoniak von den beigemengten Säuren und destillirt nach dem Waschen und Trocknen im Kohlensäurestrome bei einer 240° nicht übersteigenden Hitze. Unterlässt man diese Vorsichtsmaassregel, so tritt gegen das Ende der Destillation eine Explosion ein. Das abdestillirte Nitroxylol kann durch wiederholtes Fractioniren leicht auf den constanten Siedepunkt 240° gebracht werden.

Behandelt man Nitroxylol mit Zinn und Salzsäure, so erstarrt nach dem Erkalten das Ganze unter Bildung eines Doppelsalzes, welches, durch Umkrystallisiren in concentrirter Salzsäure gereinigt, grosse schuppige Krystalle bildet, die die Formel $C_8H_{11}N$, HCl + 2SnCl besitzen. Aus diesem Salze kann man durch Schwefelwasserstoff das *salzsaure Xylidin* erhalten, welches beim Abdampfen seiner Lösung sehr leicht krystallisirt. Formel $C_8H_{11}N$, HCl. Es ist in kaltem Wasser nicht so leicht löslich, wie gewöhnlich die salzsauren Basen. Das Doppelsalz mit Platinchlorid zersetzt sich sehr leicht.

Die freie Base gewinnt man entweder, indem man das salzsaure Salz mit trockner Soda destillirt, oder besser, indem man Nitroxylol mit Eisenfeile und Essigsäure reducirt und nach dem Zusatze von überschüssiger Natronlauge das *freie Xylidin* $C_8H_{11}N$ aus einem kupfernen Kessel abdestillirt. Es wird zur Reinigung an Salzsäure gebunden, und aus dem reinen Salze durch Kali gefällt. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft bald bräunt, schwerer als Wasser ist und bei 214—216° siedet. Mit Chlorkalk erhält man keine Färbung.

Die vom Verf. untersuchten Salze, das salpetersaure, schwefelsaure und oxalsaure Xylidin krystallisiren leicht. Das salpetersaure Salz bildet weisse seidenglänzende Blättchen und ist in heissem Wasser leichter löslich, als in kaltem.

Erhitzt man schwefelsaures Xylidin mit Schwefelsäure, bis ein Theil der letz-

teren abraucht, und krystallisirt den Rückstand aus siedendem Wasser um, so erhält man *Xylidinschwefelsäure* $C_8H_{11}NSO_3$. Aus einer verdünnten Lösung krystallisirt sie in Nadeln. Sie ist in Wasser sehr wenig löslich und kann daher aus ihren Salzen gefällt werden. Das *Bariumsalz* $C_8H_{10}BaNSO_3$ bildet Warzen, die in Wasser leicht löslich sind. *(Zeitschrift f. Chemie. Neue Folge. Bd. 2. Hft. 1. S. 21).*

Chemische Untersuchung der Myrthe Australiens, Eugenia (Jambosa) australis, von S. DE LUCA und G. URALDINI. Der Myrthenstrauch ist ungefähr 12 Meter hoch; er trägt schön violetrothe Früchte von der Grösse unserer Kirschen, aber von länglicher Form, welche einen angenehmen schwach säuerlich süssen Geschmack entwickeln. Der aus den Früchten durch Auspressen erhaltene Saft hat eine lebhaft violetrothe Farbe; sein Geschmack ist sehr angenehm; beim Concentriren scheidet sich unter anderem eine krystallinische Substanz, Weinstein, ab. Der Saft gährt bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwickelung von Kohlensäure und Bildung von Alkohol.

Der Farbstoff der Myrthenfrüchte löst sich in Wasser und Alkohol, und noch besser in einem Gemische von Aether-Alkohol, obwohl er in reinem Aether unlöslich ist. Durch Einwirkung der Luft und der Gährung wird die rothe Farbe des Saftes ins Weinrothe umgewandelt.

Mit diesem Safte gefärbte Papierstreifen können, wenn man sie bei Abschluss der Luft aufbewahrt, zur ausserordentlich leichten Erkennung freier Säuren und Alkalien benutzt werden. Reducirend wirkende Stoffe entfärben den Saft; der entfärbte Saft nimmt an der Luft seine ursprüngliche Farbe wieder an.

Der durch Gährung des Saftes entstandene Wein nimmt mit der Zeit einen sehr angenehmen ätherischen Geruch an. Der ungegohrene Saft hinterlässt beim Eindampfen einen syrupartigen süssen Rückstand, wie der Traubenmost.

Der Myrthenwein setzt auch Weinstein ab; wenn der Wein mit dem doppelten Volumen eines Gemisches von Aether und Alkohol geschüttelt und 24 Stunden der Ruhe überlassen wird, so bilden sich an den Wänden des wohlverschlossenen Kolbens Weinsteinkryställchen. Ausser Weinstein enthält der Wein freie Weinsäure, welche man mit alkoholisirtem Aether präcipitiren kann, nachdem man sie durch Zusatz von etwas Kali in saures weinsteinsaures Kali verwandelt hat. Alle diese Versuche beweisen die innigste Beziehung zwischen den wichtigsten Producten aus der Traube und denjenigen aus der Myrthe Australiens.

In Cilicien findet sich eine Myrthe, welche kleine, weisse, süsse Früchte trägt; diese lassen sich mit der weissen Traube vergleichen, denn sie liefern einen weissen Wein, der Weinstein und Weinsäure enthält. Diese Weine können auf gleiche Weise unter Umwandlung ihres Alkohols in Essigsäure zu Essig werden. Die Verff. empfehlen die Cultur dieses Strauches für das südliche Frankreich. *(Buchner's Neues Repert. Bd. 15. S. 66. 1866. — Journ. de Pharm. et de Chim. Janv. 1866.)*

Ueber ein Verfahren, die Menge des Zuckers im Harn zu bestimmen, von G. BERGERON. Das Verfahren besteht in Folgendem: Man bringt in zwei in einer Quecksilberwanne stehende graduirte Röhren von gleichem Volumen in die eine 2 C.-C. einer titrirten Lösung von Glykose, und in die andere ein gleiches Volumen des zu untersuchenden Harnes. Zu dem Inhalte beider Röhren setzt man dann ein Fragment frischer Hefe und lässt gähren. Dann notirt man die verschiedenen, in den beiden Röhren während der Gährung entstandenen Gasvolumen und durch einfache Proportionsrechnung erfährt man genau die im zu analysirenden Harne vorhandene Zuckermenge. *(Gaz. med. de Paris. No. 4. — Buchner's Neues Repert. Bd. 15. S. 82.)*

Ueber die Fabrication von Citronensäure mittels citronensaurer Magnesia, von PERRET. Da die Citronensäure in Sicilien nicht in reinem Zustande gewonnen wird, so würde es sich für den auswärtigen Fabrikanten verlohnen, wenn man an Ort und Stelle die Säure wenigstens in eine concentrirtere und zum Transport passende Form bringen könnte. Zu diesem Zwecke empfiehlt der Verf., den geklärten Citronensaft direct mit einem Ueberschusse von Magnesia, die sich reichlich in Italien findet, zu sättigen. Es bildet sich hierbei ein Salz mit 3 Atomen Base, das vollständig unlöslich ist. In der Wärme gefällt, stellt es ein körniges hartes

Pulver dar, das sich leicht vom Wasser scheiden lässt und dann der Feuchtigkeit und Wärme widersteht, ohne zu schimmeln.

Um die Säure noch mehr zu concentriren, kann man nun dieses Salz in ein Salz mit 2 Aeq. Base verwandeln, indem man ein gegebenes Gewicht desselben nochmals mit derselben Menge Citronensaft, wie sie zur ersten Operation verwandt worden ist, behandelt. Das Salz löst sich in dem heissen Safte schnell auf, man lässt absetzen, decantirt und dampft die Flüssigkeit in Pfannen mit möglichst grosser Oberfläche bis zu ziemlicher Concentration ein. Dann überlässt man der Ruhe, worauf schon nach 12 Stunden eine reichliche Krystallisation des Salzes mit 2 Aeq. Magnesia eintritt. Dieses Product, welches sehr leicht an Ort und Stelle in Sicilien dargestellt werden könnte, würde sich sehr gut zum Export nach den Plätzen, die sich mit Darstellung reiner Citronensäure beschäftigen, eignen. *(Bull. de la Soc. Chim. p. 42. Janvier 1866.)*

Litterarische Neuigkeiten.

Draper, Henry, A text-book of chemistry. New York, 1866. 12. (507 S.)

Elderhorst, William, A manual of blowpipe analysis. 3. edition. Philadelphia, 1866. 12. (179 S.)

Ferrand, Ernest, Des matières colorantes dérivées de la houille, ou memorandum concernant leur historique, leurs préparations, propriétés, nature, action sur les ouvriers chargés de leur fabrication et leurs applications les plus générales. Lyon, impr. Ve Chanoine. 1866. gr. 8. (35 S.)

Gaffard, Aug., Examen des eaux publiques en général, et en particulier de celles d'Aurillac, au point de vue de leur valeur respective, de leur captage et de leur distribution. Aurillac, Ferary frères. 1866. gr. 8. (51 S.)

Leçons de chimie, professées en 1865, par MM. Berthelot, de Luynes, Sainte-Claire Deville, Descloiseaux. Société chimique de Paris. Paris, L. Hachette & Co. 1866. gr. 8. (462 S.) 6 fr.

Lemattre, Gustave, Du mode d'action physiologique des alcaloïdes. Paris, A. Delahaye. 1866. gr. 8. (27 S.)

de Luca, S., Elementi di chimica industriale; per S. de Luca, compilati sull' edizione francese del Dizionario di chimica industriale publicato da Barreswil e A. Girard, con la collaborazione di S. de Luca e di Balard, Berthelot, Colin, Ciccone, Davanne, Dubrunfant, Gannal, Gérard, Girardin, H. Kopp, Liebig, Poggiale, Péligot, Salvetat, Sainte-Claire Deville, Sobrero, Trost, ecc. ecc. Vol. II. Parigi, Tandou & Co. 1866. Torino, Bocca. gr. 18. (588 S.) 6 fr.

Maimonide. Traité des poisons de Maimonide [XII. siècle]; avec une table alphabétique des noms pharmaceutiques, arabes et hebreux, d'après le traité des synonymies de M. *Clément-Mullet.* Traduit par I. M. Rabbinowicz. Paris, A. Delahaye. 1866. gr. 8. (70 S.)

Répertoire de chimie appliquée. Compte rendu des applications de la chimie en France et à l'étranger; par Ch. Barreswil, avec la collaboration de M. Emile Kopp, Bouilhet, Davanne, E. Hardy, Krafft, Lesieur, Perrault, Ruau. Paris, E. Lacroix. 1866. 8. (395 S.) 7 fr.

Robinet, ..., Essai sur l'affinité organique. Paris, Béchet jeune. 1866. gr. 8. (57 S.)

Rudolphy, John, Pharmaceutical directory of all the crude drugs. New York 1866. 8. (116 S.)

Terreil, A., Questionnaire de chimie à l'usage des écoles. Paris, Dunod. 1866. 12. (VI, 118 S.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 28. Neue Folge. 11. Jahrg. 11. Juli 1866.

Inhalt. Ueber einige Harze. Zersetzungsproducte derselben durch schmelzendes Kali. Von H. Hlasiwetz und L. Barth. — Ueber die Eugensäure, von H. Hlasiwetz und A. Graf Grabowski. — Modification der Liebig'schen Darstellungsweise von Iodwasserstoffsäure und Iodkalium und Gewinnung reiner Phosphorsäure als Nebenproduct, von Michael Pettenkofer. — Ueber das Verhalten des Toluols gegen verdünnte Salpetersäure, von R. Fittig. — Ueber das Scoparin, von H. Hlasiwetz. — Chemische Analyse einer Schweinemilch, von Prof. Dr. Lintner.

Ueber einige Harze.

Zersetzungsproducte derselben durch schmelzendes Kali. *

Von H. Hlasiwetz und L. Barth.

Asa foetida. Das durch Auflösen des käuflichen Harzes in Weingeist, Filtriren der Tinctur, Abdestilliren derselben und Fällen des Rückstandes mit Wasser gereinigte, licht rehfarbige, an der Luft rosenroth werdende Harz entwickelt beim Schmelzen mit der dreifachen Kalimenge einen dicken aromatischen Qualm. Als dieser sich zu bilden aufhörte, und die schäumende homogene Masse einsank, wurde die Operation unterbrochen, Wasser hinzugebracht und die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Von einer geringen Menge ausgeschiedenen Harzes wurde filtrirt und das braune Filtrat wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug hinterliess beim Abdestilliren einen Rückstand, in dem sich bald Krystalle bildeten. Ohne diese zu trennen, wurde alles in warmem Wasser gelöst und die Lösung mit essigsaurem Blei gefällt. Der Niederschlag war grau von Farbe und reichlich. Er wurde nach dem Auswaschen mit warmem Wasser angerührt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

* Fortsetzung der Untersuchung in *Centralbl. 1865. S. 577.*

Aus der vom Schwefelblei getrennten, eingeengten Flüssigkeit krystallisirten bald bräunlich gefärbte Nadeln.

Wie bei den früheren Untersuchungen wurden diese so gereinigt, dass die Lösung derselben mit etwas essigsaurem Blei versetzt wurde, bis eine kleine Menge des Niederschlags bleibend zu werden anfing, welche, stark gefärbt, das Verunreinigende einschloss. Davon abfiltrirt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff wieder entbleit, erhielt man aus der nunmehr fast farblosen Flüssigkeit nach dem Concentriren den Körper in reiner Form. Die Verff. erkannten denselben, der ihnen bei den Versuchen sonst vorgekommen war, schnell wieder. Er erwies sich nach allen seinen Eigenschaften und nach seiner Zusammensetzung als Protokatechusäure.

$C_7H_6O_4$	Gefunden		Berechnet	Gefunden
C 54,5	54,4	$C_7H_6O_4$	—	—
H 3,9	4,2	H_2O	10,5	10,5

Aus 22 Loth gereinigten Harzes (welches aus einem Pfunde des rohen gewonnen war) erhielt man 18 Grm. Protokatechusäure. Eine weitere Quantität derselben ist aber noch in der Flüssigkeit enthalten, die von dem ersten Bleiniederschlage abläuft, denn diese Fällungen sind niemals quantitativ. Diese Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff entbleit gab, alles was auch aus den Mutterlaugen zu gewinnen war, eingerechnet, noch 15 Grm. Rohsubstanz.

Die letzten Mutterlaugen wurden nun mit Wasser verdünnt, mit Soda abgesättigt, und hierauf wieder mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether löste eine Substanz, die nach dem Abdestilliren desselben aus dem Rückstande in Krystallen gewonnen werden konnte, und die die Eigenschaften des *Resorcins* besass, derjenigen Verbindung, die die Verff. auch aus dem Galbanum und dem Ammoniak-Gummiharze erhalten hatten.

Sie reinigten sie durch Destillation dieses Rückstandes aus einer kleinen Retorte, wobei zuerst noch etwas Aether und Wasser fortgeht. Weiterhin wird das Destillat dickflüssig ölig, und es erstarrt in der gewechselten Vorlage sofort krystallinisch.

Die ganze noch gelb gefärbte Krystallmasse wurde zerrieben, durch Pressen zwischen Leinwand und Papier von einer kleinen Menge einer brenzlichen öligen Substanz getrennt, dann wieder in warmem Wasser aufgelöst, die trübe Flüssigkeit durch ein nasses Filter filtrirt, das Filtrat mit einigen Tropfen Bleizuckerlösung von einer Spur eines in Flocken herausfallenden färbenden Nebenbestandtheiles befreit, das Blei wieder mit Schwefelwasserstoff weggeschafft und endlich das völlig farblose Filtrat auf dem Wasserbade bis zum Syrup eingedampft, worauf das Resorcin bald in schönen grossen Krystallen anschoss. Aus der genannten Menge reinen Harzes waren etwa 12 Grm. erhalten worden.

	$C_6H_6O_2$	Gefunden
C	65,5	65,4
H	5,5	5,6

Diese beiden Producte: die Protokatechusäure und das Resorcin, sind, von den flüchtigen Fettsäuren, die sich wie bei allen diesen Oxydationsprocessen der Harze durch schmelzendes Kali bilden, abgesehen, die einzigen, die aus der Asa foetida erhalten wurden.

Von den Versuchen, die die Verff. anstellten, um jene näheren Bestandtheile des Harzes zu isoliren, denen die beschriebenen Zersetzungsproducte ihren Ursprung verdanken müssen, hat einer, für die gefundene Protokatechusäure wenigstens, das gewünschte Resultat gegeben. Die Protokatechusäure entsteht aus einer höher zusammengesetzten, krystallisirten Verbindung von schwachsaurer Natur, die die Verff.

Ferulasäure nennen, und die man nach einem Verfahren gewinnt, welches so einfach ist, dass damit zugleich bewiesen wird, die Säure bilde einen präformirten Bestandtheil des Ferulaharzes.

Fällt man nämlich eine alkoholische Lösung desselben mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung, so entsteht ein ziemlich reichlicher lichtgelber Niederschlag der Bleiverbindung dieser Säure. Um denselben von anhängendem Harze möglichst vollkommen zu befreien, wurde er zuerst mit Alkohol gewaschen, dann auf Leinwand gebracht, abgepresst, zerrieben und nochmals mit Alkohol gewaschen, bis die Waschflüssigkeiten von Wasser kaum mehr getrübt wurden. Die neuerdings abgepresste Masse wurde mit Wasser zu einem Schlamme zerrührt, dieser in einer Schale erhitzt und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die filtrirte Flüssigkeit gab nun bei angemessener Concentration eine Krystallisation der rohen Säure, die einen etwas vanilleartigen Geruch besass, den sie jedoch beim Umkrystallisiren (zuerst aus Alkohol, zuletzt aus siedendem Wasser) verlor.

Die reine Substanz krystallisirt leicht und schön und bildet farblose, lange, spröde, irisirende, vierseitige Nadeln des rhombischen Systems, deren Flächen ohne Combinationskanten in die Spitze verlaufen. Sie lösen sich leicht in kaltem Alkohol, nicht allzuleicht in Aether, fast gar nicht in kaltem Wasser, völlig aber in siedendem, und sehr leicht und mit gelber Farbe in Alkalien. Sie sind ohne Geschmack und reagiren entschieden sauer. Die wässrige Lösung giebt mit Bleizucker eine reichliche Ausscheidung gelber Flocken, und mit Eisenchlorid einen dunkelgelbbraunen Niederschlag. Die alkalische Lösung reducirt eine kalische Kupferoxydlösung nicht. Die ammoniakalische giebt mit Silbersolution eine eigelbe Fällung, die an der Luft schnell grau und braun wird. Concentrirte Schwefelsäure löst die Krystalle mit gelber, beim Erwärmen bräunlich-roth werdender Farbe. Diese Lösung zeigt eine grüne Fluorescenz, die beim Verdünnen mit Wasser sofort verschwindet.

Die Ferulasäure schmilzt leicht und erstarrt krystallinisch. Mit Kali geschmolzen liefert sie vornehmlich Protokatechusäure neben etwas Oxalsäure, Essigsäure und Kohlensäure, Producte, welche in der mehrfach beschriebenen Weise getrennt und erkannt wurden. Die trockene Destillation giebt unter Zersetzung des grössten Theils der

Substanz einen braunen kohligen Rückstand und ein dickflüssiges, nach Phenylalkohol und Guajakol riechendes Oel, in welchem sich beim langen Stehen Krystalle (wahrscheinlich von Brenzkatechin) bilden, die in Alkohol gelöst eine intensiv grüne, auf Zusatz von kohlensaurem Natron roth werdende Eisenreaction geben.

Die Analyse der Ferulasäure und ihrer Salze führte zur Formel $C_{10}H_{10}O_4$. Sie verliert bei 100° nichts an Gewicht, auch nicht von 100° bis zu ihrem Schmelzpunkte, der bei 153—254° liegt, und ist demnach wasserfrei. Bei 100° getrocknet:

	$C_{10}H_{10}O_4$	I.	II.
C	61,9	61,7	61,6
H	5,2	5,3	5,2

Ammoniumsalz $C_{10}(H_9NH_4)O_4, H_2O$. Eine Lösung der Säure in Ammoniak ist gelb und giebt beim freiwilligen Verdunsten blättrige, etwas gelbliche Krystalle, die mit kaltem Wasser abgespült und an der Luft getrocknet wurden. Bei 100° entweicht schon ein Theil des Ammoniaks. Die lufttrockene Substanz verliert unter der Luftpumpe ein Molekül Wasser (gef. 52,6 C, 6,4 H, 6,3 N; ber. 52,4 C, 6,5 H, 6,1 N). — *Kaliumsalz* $C_{10}H_8K_2O_4$. Eine concentrirte alkoholische Lösung der Säure giebt mit einer concentrirten alkoholischen Kalilösung sofort eine gelbliche krystallinische Ausscheidung des Kaliumsalzes, so dass die Flüssigkeit zu einem Brei wird. Man kann es ohne Verlust auf einem Filter mit Alkohol auswaschen. Es ist von strohgelber Farbe, in kochendem Alkohol löslich und zerfliesslich in Wasser (gef. 28,8 K; ber. 28,9 K). Die Verbrennung des Salzes gab zu niedrige Zahlen. Es zeigte sich, dass der geschmolzene Rückstand im Schiffchen noch viel Kohle einschloss, die selbst im Sauerstoffstrome nicht verbrannt werden konnte. — *Silbersalz* $C_{10}H_9AgO_4$. Es bildet, aus dem Ammoniumsalze mit salpetersaurem Silber dargestellt, einen citronengelben, bald missfarbig werdenden Niederschlag (gef. 39,2 C, 3,5 H, 35,7 Ag; ber. 39,9 C, 3,0 H, 35,9 Ag).

Die Ferulasäure scheint zweibasisch oder wenigstens zweiatomig und homolog mit der von Scheuch in Kolbe's Laboratorium aus der Eugensäure dargestellten Eugetinsäure zu sein (*Centralbl. 1863. S. 492*).

$C_{10}H_{10}O_4$ Ferulasäure,
$C_{11}H_{12}O_4$ Eugetinsäure.

Die jetzt ermittelten Eigenschaften der beiden Säuren wiedersprechen wenigstens dieser Beziehung nicht, und es wäre zu interessant zu wissen, ob die Eugetinsäure auch ein der Protokatechusäure homologes Zersetzungsproduct liefert.

Die Zersetzung der Ferulasäure wäre ausdrückbar durch:

$$\underset{\text{Ferulasäure}}{C_{10}H_{10}O_4} + 4O = \underset{\text{Protokatechusäure}}{C_7H_6O_4} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2} + CO_2$$

Die Ferulasäure hat in ihrem Verhalten auch viele Aehnlichkeit mit der Piperinsäure v. Babo's und Strecker's, $C_{12}H_{10}O_4$, und sie unterscheidet sich von ihr nur um den Betrag von C_2.

Die Phtalsäure, Terephtalsäure und Isolinsäure dagegen: $C_8H_6O_4$ und $C_9H_8O_4$ sind in ihrem Verhalten zu verschieden, als dass sich eine *Homologie* annehmen liesse.

Gummigutt. Das Harz des Gummigutts wurde aus der Drogue so, wie das von Asa foetida dargestellt. Der alkoholische Auszug wurde abdestillirt und der Rückstand mit Wasser ausgefällt. Das chromgelbe Harz wurde in denselben Verhältnissen mit Kali verschmolzen. Hierbei entwickelt sich unter starkem Schäumen ein citronen- oder melissenartig riechender Dampf, und löst man, wenn der Schaum einzusinken und kleinblasig zu werden beginnt, die Masse in Wasser auf und übersättigt sie mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich nur *sehr* wenig oder gar kein Harz mehr aus.

Die weitere Behandlung mit Aether war dieselbe wie früher. Zu bemerken ist, dass sich viel Essigsäure, und wie es scheint, auch Buttersäure bildet.

Der mit wenig Wasser versetzte, erwärmte, und so von dem Aetherrest befreite Rückstand von der Destillation ist sehr krystallisationsfähig. Die Krystalle bestehen entweder ganz aus Phloroglucin, oder es sind ihnen noch Krystalle einer zweiten Substanz von der Natur einer Säure beigemengt. Um die Auseinandersetzung abzukürzen, mag vorausgeschickt werden, dass im ganzen vier Producte gebildet worden sind: Phloroglucin, eine durch Bleizucker nicht fällbare krystallisirte Säure, eine krystallisirbare und durch Bleizucker fällbare Säure, und eine durch Bleizucker fällbare, aber nicht krystallisirbare Säure.

Der beste Weg, diese Substanzen zu trennen, ist: Man löst den Rückstand von der Aetherdestillation in Wasser (hat sich sehr viel Phloroglucin ausgeschieden, so ist es gut, dasselbe vorher zu entfernen, und für sich zu behandeln), sättigt mit Soda ab, und schüttelt wieder mit Aether aus. Dieser löst das Phloroglucin, von welchem aus einem Pfunde Harz 6—8 Gramm erhalten wurden. Die davon befreite Flüssigkeit wird erwärmt, um den Aether zu verjagen, dann wieder mit Schwefelsäure übersättigt und neuerdings mit Aether (etwa 5—6 Mal) ausgeschüttelt. Destillirt man nun den Aether ab, so krystallisirt gleich aus dem Destillationsreste ein Theil der Substanz. Ohne die Krystalle zu trennen, löst man Alles in Wasser, verjagt den Aether, und fällt die ausgekühlte Flüssigkeit mit Bleizucker aus. Der Niederschlag ist weiss, voluminös und setzt sich käsig ab. Er enthält die zwei fällbaren Säuren, die davon ablaufende Flüssigkeit (α) ist die dritte, nicht fällbare. Man zersetzt den Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff und wäscht das Schwefelblei mit siedendem Wasser aus. Ebenso behandelt man die Flüssigkeit (α). Die ablaufenden Filtrate werden eingedampft. Beide liefern Krystalle. Die aus der Flüssigkeit (α) erhaltenen schliessen indess noch etwas von der durch Blei fällbaren Säure ein, weil in der durch Fällung frei werdenden Essigsäure sich ein Theil des Bleisalzes löst. Man muss daher mit diesen Krystallen die Bleibehandlung wiederholen, und kann den Niederschlag mit dem ersten vereinigen.

Die *Säuren aus dem Bleisalze.* In der bis zum dünnen Syrup

abgedampften Lauge bilden sich nach mehrtägigem Stehen, meistens ziemlich reichlich, körnige Krystalle.

Man trennt sie von den Mutterlaugen durch Leinwand, spült sie mit kaltem Wasser ab, löst sie in siedendem und behandelt sie mit Thierkohle, bis sie vollständig farblos sind. Die gereinigte Substanz ist sehr krystallisationsfähig und bildet ziemlich dicke, kurze, säulenförmige Krystalle des rhombischen Systems, deren Flächen manchmal sattelförmig gekrümmt erscheinen. Sie sind von stark saurer Reaction und eben solchem Geschmacke, verlieren bei 100° fast nichts an Gewicht, vertragen selbst eine Temperatur von 140—150° ohne Wasser abzugeben, und müssen deshalb als wasserfrei angesehen werden. Höher erhitzt schmelzen sie (bei etwa 160°) und erstarren dann wieder krystallinisch. Die Analysen führen zur Formel $C_9H_8O_4$, die auch durch mehrere Salze controlirt ist:

	$C_9H_8O_4$	I.	II.	III.
C	60,0	60,1	60,4	59,8
H	4,4	4,8	4,9	4,7

Ammoniumsalz. Eine ammoniakalische Lösung der Säure liefert beim Verdunsten farblose blättrige, sehr zerfliessliche Krystalle. — *Calciumsalz.* Beim allmäligen Verdunsten einer mit Chlorcalcium versetzten Lösung des Ammoniumsalzes bilden sich kugelige Aggregate der Calciumverbindung, welche durch Umkrystallisiren gereinigt wurden.

	$C_9H_6\overset{''}{C}aO_4$	Gefunden		Berechnet	Gefunden
C	49,5	49,0	$C_9H_6\overset{''}{C}aO_4$	—	—
H	2,8	3,1	$2H_2O$	14,2	14,3
Ca	18,3	18,0			

Ein an Metall ärmeres Salz entsteht durch Absättigen der freien Säure mit kohlensaurem Kalke. Es krystallisirt leichter als das vorige und ist im reinen Zustande wahrscheinlich das saure Salz der Säure. Die Analyse wies indessen einen etwas höheren Metallgehalt nach, der auf eine Beimischung des ersteren Salzes schliessen liess. — *Bariumsalz.* Aus der freien Säure entsteht durch Absättigen mit kohlensaurem Baryt dieses Salz, welches beim Eindampfen der Lösung in glänzenden Schüppchen anschiesst. Es enthält 43,1 p. c. Barium. $C_9H_6\overset{''}{B}aO_4$ verlangt 43,5 p. c. — *Cadmiumsalz.* Durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Cadmium erhalten. Warzenförmig vereinigte kurze Prismen. Das Salz wird beim Trocknen gelb und verliert die letzten Antheile seines Krystallwassers ausserordentlich langsam. Es ist das saure Salz der Säure und entspricht der Formel: $C_9H_7CdO_4 + 2^1/_2H_2O$ oder $\left.\begin{matrix} C_9H_6\overset{''}{C}dO_4 \\ C_9H_8\ \ O_4 \end{matrix}\right\} + 5H_2O$ (gef. 23,0 Cd, 15,1 H_2O; ber. 23,8 Cd, 16,1 H_2O. Die Differenzen zwischen den berechneten und gefundenen Zahlen rühren von der Schwierigkeit her, das Salz durch Trocknen völlig wasserfrei zu erhalten, ohne dass es sich zersetzt. — *Silbersalz.* Es erscheint als weisser voluminöser Niederschlag beim Fällen einer

Lösung des Ammoniumsalzes durch salpetersaures Silber. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser und verändert sich am Lichte nicht. Nach dem Trocknen im Wasserbade ergab die Analyse die Formel $C_9H_6Ag_2O_4$ (gef. 27,1 C, 1,8 H, 54,6 Ag; ber. 27,4 C, 1,5 H, 54,8 Ag).

Alle diese Salze sind ohne Zuhülfenahme von Sauerstoff nur unvollständig verbrennlich. Der gefundenen Formel $C_9H_8O_4$ entsprechen ausser der noch etwas fraglichen Insolinsäure noch zwei andere Säuren, welche erst in der letzten Zeit beschrieben worden sind, das ist die Camphrensäure Schwanert's (*Centralbl. 1862. S. 790*) und die Uvitinsäure von Fink (*Ann. Chem. Pharm. Bd. 122. S. 185*), welche letztere aus der Brenztraubensäure entsteht. Mit der ersteren Säure hat die der Verff. gar nichts Verwandtes, einige Aehnlichkeit jedoch mit der zweiten. Sie geben ihr daher vorläufig den Namen *Isuvitinsäure*, um an ihre Isomerie mit der Uvitinsäure zu erinnern.

Und so wie neben der Uvitinsäure die amorphe Uvitonsäure entsteht, so findet sich neben obiger Säure eine zweite gleichfalls amorphe oder syrupöse Verbindung von saurem Charakter in den Mutterlaugen. Die Isuvitinsäure ist inzwischen nicht so schwer löslich, dass nicht kleine Mengen derselben auch noch darin vorhanden sein müssten, und von diesen sie quantitativ zu trennen, ist den Verff. nicht gelungen.

Die näheren Verhältnisse der Isuvitinsäure zu ermitteln, soll den Gegenstand einer besonderen Arbeit bilden. Dass zwischen ihr und der Uvitinsäure eine Beziehung besteht, ist aus einem anderen Grunde nicht unwahrscheinlich. Die Uvitinsäure entsteht aus der Brenztraubensäure, und neben der Isuvitinsäure findet sich gleichzeitig Brenzweinsäure. Die von essigsaurem Blei nicht gefällte Säure ist nämlich Brenzweinsäure.

Die mit *a* bezeichnete, von dem rohen Bleiniederschlage der vorigen Säuren abgelaufene Flüssigkeit giebt, mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und eingedampft, warzige concentrisch gruppirte Krystalle, die mit kaltem Wasser abgespült und umkrystallisirt wurden.

Sie waren ganz farblos, zeigten die Formen des monoklinoëdrischen Systems und bildeten in concentrirten Lösungen leicht kugelige Aggregate.

Reaction und Geschmack waren sauer und alle ihre Eigenschaften stimmten mit denen der Brenzweinsäure vollkommen überein. Sie wurden auch sorgfältig mit der aus der Weinsäure dargestellten Säure verglichen. Ihre Menge ist beträchtlich und meist grösser, als die der Isuvitinsäure. Ein Pfund Gummiguttharz lieferte an 40 Gramm Brenzweinsäure:

	$C_5H_8O_4$	I.	II.
C	45,5	45,2	45,1
H	6,1	6,3	6,2

Natriumsalz. Eine ansehnliche Quantität der Säure (30 Grm.) wurde mit Soda abgesättigt und die eingeengte Flüssigkeit der Krystallisation überlassen. Nach einigen Tagen war sie zu einem Haufwerk von breiten blättrigen Krystallen erstarrt, die von den Mutterlaugen

abgepresst und umkrystallisirt wurden. Leicht verwitterbar, verliert das Salz bei 140° vollständig sein Krystallwasser. — *Calciumsalz.* Eine concentrirte Lösung des Natriumsalzes, mit Chlorcalcium vermischt, giebt Krystalldrusen des Calciumsalzes, welche unter dem Mikroskope als Bündel kurzer Prismen erscheinen. — *Silbersalz.* Weisser schleimiger Niederschlag aus den Lösungen des Natriumsalzes und salpetersaurem Silber erzeugt. Es wird am Lichte etwas grau.

Die Verff. betrachten die Untersuchung des Gummigutts damit nicht als abgeschlossen und werden sie durch Versuche ergänzen, die Bestandtheile desselben aufzufinden, deren Zersetzungsproducte in Obigem beschrieben sind.

Das mit so vielen Harzen gleichzeitige Vorkommen des Gummis, wonach man eigentliche Harze und Gummiharze unterscheidet, hat die Verff. veranlasst zu untersuchen, wie sich Gummi (und Zuckerarten) bei der Oxydation durch schmelzendes Kali verhalten, und ob nicht ausser den schon gekannten hierbei auftretenden Producten (Essigsäure, niedere Fettsäuren, Oxalsäure) noch einige von denen gebildet werden, welche sie bisher erhalten haben. Daraus hätte sich schliessen lassen, dass solche Harze, ausser jenem durch Alkohol abtrennbaren Antheile von Gummi, noch einen zweiten Antheil desselben enthalten, der in irgend einer Art mit ihnen chemisch verbunden sein könnte. (Das Auftreten der gefundenen Essigsäure und anderer Fettsäuren allein würde für einen Gehalt daran nicht beweisend gewesen sein, da oben gezeigt ist, wie auch die Ferulasäure Essigsäure liefern kann.) Es hätte dadurch auch physiologischer Seits eine Andeutung gewonnen werden können, dass eine Bildung von Harzen aus den gummi- und zuckerartigen Bestandtheilen der Pflanzen durch das Zwischenglied der sogenannten Gerbstoffe möglich sei, wie sie von Botanikern, zuletzt von Wiesner (*Centralbl. 1865. S. 756*) schon vermuthet worden ist.

Von den bezüglichen Versuchen, die bis jetzt nur mit arabischem Gummi und Milchzucker ausgeführt wurden, sei diesmal nur so viel erwähnt, dass sich in der That aus der mit Schwefelsäure abgesättigten Kalischmelze durch Aether ein Körper ausziehen lässt, der einige der Reactionen dieser Stoffe, eine intensiv grüne Färbung durch Eisenoxydsalze, das Braunwerden mit Alkalien an der Luft, die Fällbarkeit durch essigsaures Blei besitzt. Seine Menge war aber gering, und krystallisirt wurde er nicht erhalten.

Bemerkenswerth wäre noch, dass bei diesem Verfahren, Gummi und Zucker zu oxydiren, constant eine gewisse Menge *Bernsteinsäure* erhalten wird. (*Sitzungsber. der Wiener Akad. Bd. 53. 11. Jan. 1866.*)

Acaroidharz. Nach den Erfahrungen von Stenhouse enthält dieses Harz etwas Zimmtsäure und Benzoësäure präformirt, liefert bei der trockenen Destillation Phenylsäure neben kleinen Mengen Benzol und Cinnamol, und bei der Oxydation mit Salpetersäure Pikrinsäure (*Centralbl. 1846. S. 247*). Bekanntlich ist das Harz ein geschätztes

Material zur Darstellung der letzteren Säure in den chemischen Fabriken. Diese Thatsachen liessen erwarten, dass das Acaroidharz zu denjenigen Harzen gehört, die mit Kali oxydirt Paraoxybenzoësäure geben, und wirklich fanden die Verff., dass die Ausbeute an dieser Säure so reichlich ist, dass es zur Darstellung derselben am meisten empfohlen werden kann.

Das Harz verschmilzt leicht unter Entwickelung eines aromatischen Dampfes, und beim Absättigen der Schmelze scheidet sich sehr wenig unzersetzt aus. Bedeutend ist die Menge flüchtiger Fettsäuren, die sich bilden. Aus dem ätherischen Auszuge krystallisirt nach dem Verjagen des Aethers bald eine ansehnliche Menge Paraoxybenzoësäure. In den braunen Mutterlaugen dieser fanden sich ausserdem etwas Resorcin, die von den Verff. zuerst aus der Benzoë erhaltene Doppelverbindung von Protokatechusäure und Paraoxybenzoësäure (*Centralbl. 1865. S. 582*) und Brenzkatechin.

Der Gang, diese Körper zu isoliren, war folgender: Die mit Wasser verdünnte Mutterlauge wurde mit Sodalösung bis zur alkalischen Reaction versetzt und dann wieder mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether löste das Resorcin und das Brenzkatechin, die ihrestheils durch essigsaures Bleioxyd getrennt und in bekannter Weise gereinigt wurden. Die mit Aether ausgeschüttelte Flüssigkeit wurde wieder mit Schwefelsäure übersättigt und nochmals mit Aether behandelt. Nunmehr löste der Aether die Doppelsäure und die Reste von Paraoxybenzoësäure. Der nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand wurde auf dem Wasserbade von der grössten Menge der vorhandenen flüchtigen Säuren befreit und dann durch wiederholte Behandlung mit Bleizuckerlösung die beiden Säuren geschieden. Der Bleiniederschlag enthält nach der ersten Fällung bei weitem nicht die ganze Menge vorhandener Doppelsäure, weil noch Essigsäure gegenwärtig ist, in der ein Theil des Niederschlages sich wieder löste. Darum muss die von der Fällung getrennte und mit Schwefelwasserstoff entbleite Flüssigkeit nochmals eingedampft, der trockene Rückstand wieder gelöst und gefällt werden u. s. w. Von 18 Loth gereinigten Harzes erhielten die Verff. 36 Grm. Paraoxybenzoësäure, 4 Grm. Resorcin, etwa 5 Grm. Brenzkatechin und $6^1/_2$ Grm. der Doppelsäure.

	$C_{14}H_{12}O_7$	Gefunden		Berechnet	Gefunden
C	57,5	57,5	$C_{14}H_{12}O_7$	—	—
H	4,1	4,1	$2H_2O$	11,0	11,3

Sagapenum. Es bedarf sehr anhaltenden Schmelzens, um das Sagapenum mit Kali zu oxydiren, aber die Zersetzung ist dann so vollständig, dass beim Absättigen der Schmelze nur sehr wenig einer humusartigen Substanz sich ausscheidet.

Der ätherische Auszug hinterlässt einen krystallisirbaren Syrup. Mit Wasser verdünnt und mit Bleilösung behandelt, fällt eine ganz geringe Menge eines grauen Niederschlages, der, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, eine Spur eines noch stark gefärbten, undeutlich krystallinischen Niederschlages liefert, dessen Reaction mit Eisenchlorid roth

ist, der seiner geringen Menge wegen aber nicht so weit gereinigt werden konnte, um zu vergleichen, ob er, was wahrscheinlich ist, mit den Körpern von ähnlichem Verhalten aus der Benzoë und dem Drachenblute übereinkommt (*Centralbl. 1865. S. 584*).

Die vom Bleiniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit entbleit und eingedampft, lieferte viel Resorcin, und es könnte, ginge die Oxydation des Harzes leichter von Statten, das Sagapenum als ein gutes Material zur Gewinnung des Resorcins bezeichnet werden (gef. 65,1 C, 5,6 H; ber. 65,5 C, 5,5 H). Von flüchtigen Fettsäuren fanden sich beim Sagapenum nur Spuren.

Opopanax. Dieses Harz verschmilzt mit Kali nicht schwer und giebt beim Absättigen der Schmelze wenig Ausscheidung. Der ätherische Auszug gab nach dem Abdestilliren einen Rückstand, der mit Wasser verdünnt und mit essigsaurem Bleioxyd gefällt wurde. In dem Niederschlage ist eine Verbindung enthalten, die die Verff. bisher noch nicht beobachtet hatten.

In der davon abgelaufenen Flüssigkeit fanden sie nur Protocatechusäure und etwas Brenzkatechin.

Dass sich die Protokatechusäure diesmal vornehmlich in der von der Bleifällung getrennten Flüssigkeit, und nur Spuren derselben in dem Niederschlage fanden, muss daher rühren, dass die Menge freier Säure in der Flüssigkeit vor der Fällung gross genug war, um das Bleisalz der Protocatechusäure in Lösung zu erhalten, während die schwerer lösliche Verbindung des neueren Körpers herausfallen konnte.

Der Bleiniederschlag wurde unter heissem Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die entbleite Flüssigkeit gab bei starker Concentration Krystalle, die durch Thierkohle entfärbt werden konnten. Sie schiessen langsamer an, als die der Protocatechusäure, und wenn man die erste spärliche Krystallisation entfernt, entfernt man damit auch den kleinen Antheil dieser Säure, die der ersteren Menge noch eine schwach grüne Eisenreaction ertheilt.

Die wässrige Lösung der reinen Substanz, ziemlich stark sauer von Reaction, giebt mit Eisenchlorid eine röthlich-gelbe Färbung, reducirt Trommer'sche Kupferlösung, Silberlösung aber erst auf Zusatz von Ammoniak in der Hitze, wird von Alkalien nicht verändert, und giebt nach dem Neutralisiren mit Ammoniak keine Niederschläge mit Chlorbarium und Chlorcalcium.

Ueber die Zusammensetzung dieser Säure werden die Verff. später berichten. Zu einer vollständigen Untersuchung reichte bis jetzt das Material nicht aus, dessen grösster Theil uns überdiess durch einen Zufall verloren ging. Für diesmal beschränken sie sich auf die Bemerkung, dass dieses Harz eine Besonderheit bietet, die bei der weiteren Prüfung seiner Bestandtheile beachtet werden muss.

Myrrhe, *Aldehydharz* und *Akrylharz.* Die Myrrhe oxydirt sich schwierig, und nur zum kleinen Theile mit Kali; die Hauptmenge scheidet sich aus der angesäuerten Schmelze als zähes Harz wieder ab.

Die wesentlichsten Producte der Oxydation sind Protocatechusäure und etwas Brenzkatechin.

Vom Aldehydharze und dem Akrylharze können die Verff. nur angeben, dass die Zersetzung sehr schwer und unvollständig von Statten geht. Sie verhalten sich auffallender Weise in dieser Beziehung wie die Harze von der Natur der Colophoniums. Bei beiden entstehen nur Spuren eines in Aether löslichen, wie es scheint auch krystallinischen Körpers mit rother Eisenreaction. (*Sitzungsber. der Wiener Akad. Bd. 53. 12. April 1866.*)

Ueber die Eugensäure,

von H. Hlasiwetz und A. Graf Grabowski.

Vergleicht man die Formeln der Eugensäure und der Ferulasäure *, so scheint es, dass diese beiden Säuren in derselben Beziehung stehen, wie die Essigsäure und Oxalsäure.

$C_2H_4O_2$	$C_2H_2O_4$
Essigsäure	Oxalsäure
$C_{10}H_{12}O_2$	$C_{10}H_{10}O_4$
Eugensäure	Ferulasäure.

Man kennt bis jetzt keine Reaction, um direct von der Essigsäure zur Oxalsäure oder rückwärts von dieser zur Essigsäure zu gelangen, so dass man mittels derselben prüfen könnte, ob eine solche Umwandlung auch zwischen der Eugensäure und der Ferulasäure möglich sei. Allein die fragliche Vermuthung würde schon sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnen, wenn sich nur ein gewisser Parallelismus der Zersetzung nachweisen, und z. B. aus der Eugensäure ebenso als Hauptproduct Protocatechusäure erhalten liesse, wie das bei der Ferulasäure möglich ist.

Dies gelingt nun in der That mit grosser Leichtigkeit, und die Eugensäure ist, da das Nelkenöl jetzt sehr rein und wohlfeil im Handel zu haben ist, sogar ein sehr gutes Material für die Darstellung der Protocatechusäure.

Zu diesem Ende löst man 3 Theile festes Aetzkali in einer geräumigen Silberschale in wenig Wasser, bringt dann 1 Theil eugensaures Kali (erhalten durch Vermischen des Nelkenöls mit starker alkoholischer Kalilösung und Abpressen des Krystallbreis in einer Schraubenpresse) hinzu, und erhitzt. Erst wenn das Kali als Hydrat schmilzt, vereinigt sich das eugensaure Salz damit unter Bräunung zu einer homogenen Masse, welche bald darauf eine breiige krümliche Consistenz annimmt. Erhitzt man nun weiter, so schmilzt diese von Neuem, und nun beginnt der Oxydationsprocess unter einer Wasserstoffentwicklung

---

* S. d. vorhergehenden Untersuchungen von Hlasiwetz und Barth über die Zersetzungsproducte der Harze durch schmelzendes Kali.

und verläuft ziemlich schnell. In diesem Zeitpunkt muss man das Ganze unausgesetzt rühren, sonst endigt die Operation leicht mit einem Verglimmen der Masse. Wenn der Schaum einzusinken beginnen will, entfernt man das Feuer, bringt vorsichtig Wasser auf die Masse, und löst sie darin auf. Die braune Lösung wird dann mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, von einer gewissen Menge eines humusartigen Absatzes durch ein Filter getrennt, und das Filtrat nach dem Auskühlen zweimal mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein dickflüssiger Rest, der bald krystallinisch erstarrt. Die abgepressten Krystalle werden in der mehrfach beschriebenen Weise gereinigt.

Die erhaltene Protokatechusäure ist identisch mit der aus der Ferulasäure, der Piperinsäure, und den früher untersuchten Harzen gewonnenen; ihre Eigenschaften wurden genau verglichen und dieselben gefunden. Die Analyse gab:

	$C_7H_6O_4$	Gefunden		Berechnet	Gefunden
C	54,5	54,4	$C_7H_6O_4$	—	—
H	3,9	3,7	H_2O	10,5	11,2

Die Mutterlauge der Protokatechusäure enthält noch ein Zersetzungsproduct gelöst, welches sich immer dann bildet, wenn, was nicht leicht zu vermeiden ist, die Masse an einzelnen Stellen zu glimmen angefangen hatte.

Sättigt man diese Laugen nach dem Verdünnen mit Soda ab, und schüttelt die Flüssigkeit wieder mit Aether aus, so geht dieses Product in Lösung. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb es als ein syrupöser Rest, der durch Destillation für sich gereinigt wurde. In dem fast farblosen Destillat entstanden Krystalle, die die Zusammensetzung des Brenzkatechins besassen.

	$C_6H_6O_2$	Gefunden
C	65,5	65,2
H	5,5	5,8

Die Substanz war durch essigsaures Bleioxyd fällbar, hatte jedoch einen niedrigeren Schmelzpunkt als das Brenzkatechin, und vermuthlich enthielt sie etwas von dem isomeren Hydrochinon; sie gab auch mit Eisenchlorid ausser einer grünen Färbung noch eine Ausscheidung eines schwarzgrünen Niederschlages.

Die ölige Flüssigkeit, in der sich die kleine Menge dieser Krystalle gebildet hatte, krystallisirte, obwohl sie die Reactionen der Krystalle zeigte, so lange nicht, dass man sie für das, mit Hydrochinon und Brenzkatechin isomere Oel hätte halten können, welches H. Müller aus dem Kreosot mit Iodmethyl erhalten hat.

Es ist zweckmässig, die Zersetzung der Eugensäure nicht mit zu grossen Mengen auszuführen. Mit 20 Grm. eugensaurem Kali lässt sich der Process eben noch gut leiten. Nachdem man sich durch einen vorläufigen Versuch mit seinem Verlauf bekannt gemacht hat, wird er bei vorsichtiger Operation nicht leicht misslingen. Es wurde nach dieser Methode bereits eine grössere Quantität Protocatechusäure als Material

für eine nähere Untersuchung derselben dargestellt, mit deren Ausführung Dr. Barth beschäftigt ist. Die nächste Gleichung, durch die das Zerfallen der Eugensäure ausgedrückt werden könnte, wäre:

$$\underset{\text{Eugensäure}}{C_{10}H_{12}O_2} + 4O = \underset{\text{Protocatechusäure}}{C_7H_6O_4} + \underset{\text{Propionsäure}}{C_3H_6O_2}$$

Die Verff. fanden jedoch statt der Propionsäure Essigsäure.

Die durch Absättigen der Kalischmelze mit Schwefelsäure erhaltene Flüssigkeit gab bei der Destillation ein saueres Wasser, welches mit Soda neutralisirt und dann mit salpetersaurem Silberoxyd zersetzt ein nach dem Umkrystallisiren farbloses, am Licht sich schwach färbendes Silbersalz lieferte, in welchem 14,6 C, 1,9 H, 64,1 Ag gefunden wurde. Essigsaures Silberoxyd verlangt 14,3 C, 1,8 H, 64,7 Ag.

Entstand daher Propionsäure zuerst, so war sie doch jedenfalls zu Essigsäure zersetzt worden.

Die Ferulasäure giebt neben der Protokatechusäure gleichfalls Essigsäure, und vielleicht ist auch sie nur ein secundäres Product, wenn die erste Phase der Zersetzung durch die Gleichung ausgedrückt würde:

$$\underset{\text{Ferulasäure}}{C_{10}H_{10}O_4} + 4O = \underset{\text{Protocatechusäure}}{C_7H_6O_4} + \underset{\text{Malonsäure}}{C_3H_4O_4}$$

Die Malonsäure giebt bekanntlich schon bei der trockenen Destillation Essigsäure. Davon abgesehen aber sind die Zersetzungsgleichungen:

$$\underset{\text{Eugensäure}}{C_{10}H_{12}O_2} + 7O = C_7H_6O_4 + C_2H_4O_2 + CO_2 + H_2O$$

$$\underset{\text{Ferulasäure.}}{C_{10}H_{10}O_4} + 4O = C_7H_6O_4 + C_2H_4O_2 + CO_2$$

(*Sitzungsber. d. Wien. Akad. Bd. 53. 12. April 1866.*

Modification der v. Liebig'schen Darstellungsweise von Iodwasserstoffsäure und Iodkalium und Gewinnung reiner Phosphorsäure als Nebenproduct,

von Michael Pettenkofer.

Man bringe eine halbe Unze gewöhnlichen Phosphor in 12 Unzen auf 60—70° erwärmtes destillirtes Wasser, setze von 8 Unzen Iod ungefähr eine Unze unter Umrühren hinzu, giesse dann das bereits Iodwasserstoff enthaltende Wasser zum grösseren Theil vom entstandenen Iodphosphor auf das noch übrige in einer Schale befindliche Iod ab, welches in dem Maasse als Iodwasserstoff vorhanden ist, gelöst wird. Diese Lösung wird nun wieder auf den Phosphor gegossen, welcher das Iod in Iodwasserstoff überführt und dadurch die Lösung entfärbt. Die Iodwasserstoffsäure kann nun wieder Iod aufnehmen, man giesst sie deshalb wieder vom Phosphor auf das Iod und wiederholt die abwechselnden Uebergiessungen so lange, bis alles Iod gelöst

und mit dem Phosphor in Berührung gekommen ist. Die zuletzt rothbraune Flüssigkeit entfärbt sich nach einigem Stehen vollständig; es bleibt nur ein kleiner Rest von amorphem Phosphor. Die von letzterem abgegossene oder besser abfiltrirte Flüssigkeit aus Wasser, Iodwasserstoffsäure, phosphoriger und etwas Phosphorsäure bestehend, bringe man in eine Retorte und destillire über freiem Feuer und Abkühlung der Vorlage bis zur Syrupdicke ab. Das meist von etwas freiem Jod schwach gefärbte Destillat enthält bis auf einige Grane die 8 Unzen Iod als Iodwasserstoffsäure und hat gewöhnlich ein sp. G. von 1,39—1,40. Die Flüssigkeit lässt sich in gut verschlossenen Gefässen lange Zeit ohne Zersetzung aufbewahren und eignet sich vorzüglich zur bequemen Darstellung von Iodiden.

Zur Darstellung von Iodkalium sättigt man das nach obigem Verhältniss erhaltene Destillat einfach mit doppelt kohlensaurem Kali, nahezu 6 Unzen 2 Drachmen, oder so viel, dass dieses kaum merklich vorherrscht. Man erhält durch Abdampfen und Krystallisiren reines Iodkalium, frei von iodsaurem, schwefelsaurem Kali, Chlorkalium; nur die Antheile der letzten Krystallisationen enthalten Spuren von kohlensaurem Kali. Sind dem angewandten Iod zufällig organische Substanzen begemengt, so erhält man bei der letzten Krystallisation schwach gelblich gefärbtes Iodkalium, das durch einfaches Erhitzen, wiederholtes Auflösen in gleichen Theilen Wasser, Filtriren und Abdampfen zur Krystallisation völlig ungefärbt erhalten wird.

Der zähflüssige Retorteninhalt, aus phosphoriger Säure, und wenig Phosphorsäure mit etwas zurückgehaltenem Iodwasserstoff bestehend, wird in eine Porcellanschaale gegossen, mit etwas Wasser die Retorte nachgewaschen und das Gemisch mit einigen Tropfen concentrirter Untersalpetersäure haltiger Salpetersäure versetzt, wobei der ganze Gehalt an Iodwasserstoff in sich ausscheidendes Iod und Wasser zersetzt wird. Man nimmt das ausgeschiedene Iod durch Filtriren von der noch durch Spuren von Iod gelb gefärbten Flüssigkeit, die beim Erwärmen unter Verflüchtigung des Iod's rasch farblos wird. Während des Abdampfens setzt man nach und nach so viel verdünnte Salpetersäure (von 1,20 sp. G. ungefähr $1^1/_2$ Unze) hinzu bis alle phosphorige Säure in Phosphorsäure umgewandelt ist, bis also bei neuem Zusatz von Salpetersäure keine rothen Dämpfe mehr entweichen. Die etwa überschüssig zugesetzte Salpetersäure verjagt man durch Eindampfen der Phosphorsäure bis zur Syrupsdicke, wobei die entweichenden Dämpfe Lakmuspapier nicht mehr röthen dürfen. Die so erhaltene Phosphorsäure kann nun mit der nöthigen Menge destillirten Wassers auf das von den Pharmakopöen verlangte sp. G. verdünnt werden. Man hat auf die angewandte Menge von $^1/_2$ Unze Phosphor und 8 Unzen Iod ungefähr 5—6 Unzen Wasser nöthig, um verdünnte Phosphorsäure von 1,122 sp. G. zu erhalten, die 15 p. c. wasserfreie Säure enthält.

Die erhaltene Phosphorsäure ist frei von Arsen- und Schwefelsäure, wenn auch der angewandte Phosphor Spuren von Arsen und Schwefel enthielt. Die auf angegebene Weise erhaltene Iodwasserstoffsäure und

das daraus dargestellte Iodkalium enthält keine Spur von Phosphorsäure, wie auch die Phosphorsäure keine Spur Iod enthält. (*Ann. der Ch. u. Pharm. Bd. 138. Hft. 1. S. 57. April 1866.*)

Kleine Mittheilungen.

Ueber das Verhalten des Toluols gegen verdünnte Salpetersäure, von R. Fittig. Die von dem Verf. früher *(Centralbl. 1862. S. 383)* bei der Oxydation des Toluols mit verdünnter Salpetersäure aufgefundene Oxytolsäure $C_7H_6O_3$, konnte derselbe bei Anwendung ganz reinen Toluols nicht wieder erhalten. Nachdem die gebildeten Nitrosäuren durch Behandlung mit Zinn und Salpetersäure entfernt waren, blieb nur reine Benzoësäure zurück. Die sogenannte Oxytolsäure konnte demnach nur aus einer Verunreinigung des früher benutzten Toluols entstanden sein, und eine genaue Vergleichung der Eigenschaften der freien Säure sowohl, wie ihrer Salze, zeigt sofort, dass sie *Toluylsäure* war, entstanden aus einer kleinen Menge Xylol, welches durch fractionirte Destillation nicht vollständig entfernt war. Die Oxytolsäure schmolz bei 180° und erstarrt wieder bei 177°, der Schmelzpunkt der Toluylsäure liegt bei 178°. Die Metallbestimmungen der Salze, aus denen der Verf. früher hauptsächlich die Zusammensetzung der Säure ableitete, passen zum Theil ebensogut zu der Formel $C_7H_6O_2$, wie zu der $C_8H_8O_2$, und da zur Analyse der freien Säure dem Verf. nur eine sehr geringe Menge Substanz übrig blieb, so wurde das unrichtige Ergebniss derselben, da es sich leicht mit den Metallbestimmungen in Einklang bringen liess, die Veranlassung zur Aufstellung einer falschen Formel.

(Zeitschrift f. Chemie. Neue Folge. Bd. 2. Hft. 2. S. 36).

Ueber das Scoparin, von H. Hlasiwetz. Der krystallisirte gelbe Farbstoff von *Spartium scoparium*, mit dem uns zuerst Stenhouse bekannt gemacht hat, gehört in die Quercetingruppe. Der Verf. hat eine Probe der Substanz (4 Grm.) in derselben Weise mit Kali behandelt, wie es beim Quercetin geschah, und als Endproduct der Zersetzung Protocatechusäure und Phloroglucin erhalten, wie von diesem auch. Der Bildung dieser Verbindungen scheint die Entstehung eines Mittelgliedes nach Art der Quercetinsäure vorauszugehen. Die empirische Formel von Stenhouse zu Grunde gelegt, wäre das Endresultat des Vorgangs vielleicht:

$$\underset{\text{Scoparin}}{C_{21}H_{22}O_{10}} + 5O = \underset{\text{Phloroglucin}}{C_6H_6O_3} + 2\underset{\text{Protocatechusäure.}}{C_7H_6O_4} + CO_2 + 2H_2O$$

(Sitzungsber. d. Wien. Akad. Bd. 53. 11. Jan. 1866.)

Chemische Analyse einer Schweinemilch, von Prof. Dr. Lintner. Das Schwein, von dem die Milch herrührte, war 2 Jahre alt und hatte 5 Wochen zuvor geboren. Gefüttert wurde dasselbe mit Molken, Kartoffeln, Bruch von Afterweizen und Afterroggen und mit Abschöpfgerste aus der Brauerei.

Die Quantität Milch, welche man dem Schweine entnahm, betrug 50 Grm., sie war dicklich, fast fadenziehend, ihr Geschmack kühlend, fettig, nicht süss; die Reaction stark alkalisch.

In 100 Th. ergab sich:

Wasser	82,93	Caseïn Albumin	6,89
Fester Rückstand	17,07	Butter	6,88
		Milchzucker	2,01
		Salze	1,29

(Buchner's Neues Repertorium Bd. 15. S. 31)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

ANZEIGER.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Verlag von **Friedrich Vieweg und Sohn** in Braunschweig.
(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse.

Für Anfänger und Geübtere.

Von Dr. **C. Remigius Fresenius,**

Herzogl. Nassauischem Geh. Hofrathe, Director des chemischen Laboratoriums zu Wiesbaden und Professor der Chemie, Physik und Technologie am landwirthschaftlichen Institute daselbst.

Mit einem Vorworte von Justus v. Liebig.

Zwölfte neu bearbeitete und verbesserte Auflage.

Mit 44 in den Text eingedr. Holzstichen. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr. 15 Sgr.

Graham-Otto's ausführliches Lehrbuch der Chemie.

Vierte umgearbeitete Auflage Fünf Bände.

Erster Band: Physikalische und theoretische Chemie von *H. Buff*, *H. Kopp* und *F. Zamminer*, Professoren an den Universitäten zu Giessen und Heidelberg. Zweite Auflage. In 2 Abtheilungen. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. Gr. 8. Geh.

Erste Abtheilung: **Physikalische Lehren** von *H. Buff*, *H. Kopp* und *F. Zamminer*. Preis 3 Thlr.

Zweite Abtheilung: **Theoretische Chemie** und Beziehungen zwischen chemischen und physikalischen Eigenschaften von *H. Kopp*. Preis 2 Thlr.

Zweiter Band: Unorganische Chemie von Dr. *Fr. Jul. Otto*, Medicinalrath und Professor der Chemie am Collegio Carolino zu Braunschweig. Vierte umgearbeitete Auflage. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen und einer farbigen Stahlstichtafel. In 3 Abtheilungen. Gr. 8. Geh.

Erschienen ist: Abth. I., Lief. 1 bis 8, Abth. II. (unter Mitwirkung von Dr. Robert Otto, Privatdocent in Greifswald), Lief. 1 bis 6, Abth. III., complet in 12 Lieferungen. Preis jeder Lieferung 15 Sgr.

Dritter bis fünfter Band: Organische Chemie von Dr. *H. Kolbe*, Professor der Chemie an der Universität zu Leipzig. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. Gr. 8. Geh.

Erschienen ist: Dritter Band, complet in 11 Lieferungen. Vierter Band, complet in 10 Lieferungen. Preis jeder Lieferung 15 Sgr.

Einleitung in die moderne Chemie.

Nach einer

Reihe von Vorträgen gehalten in dem Royal College of Chemistry zu London

von **Aug. Wilh. Hofmann,**

Professor der Chemie an der Universität Berlin.

Mit 59 in den Text eingedruckten Holzstichen.

Zweite Auflage. 8. geh. Preis 1 Thlr. 10 Sgr.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 29. Neue Folge. 11. Jahrg. 18. Juli 1866.

Inhalt. Ueber einige Harze. Künstliche Harzbildung. Von H. Hlasiwetz und L. Barth. — Ueber das Umbelliferon, von Denselben. — Ueber die Chinasäure, von Karl Gräbe. — Ueber den Werth des Extractum carnis als Nahrungsmittel, von J. v. Liebig. — Ueber die Einwirkung von Kohlensäure auf Glykol bei Gegenwart von Kalium oder Natrium, von E. Drechsel. — Ueber eine neue organische Säure, von Peter Gries. — Notiz über einige neue Kohlenwasserstoffe, von C. Schorlemmer. — Beitrag zur Physiologie der Bäume, von Arth. Gris.

Ueber einige Harze.

Künstliche Harzbildung.

Von H. Hlasiwetz und L. Barth.

Aus den zahlreichen Versuchen der Verff. geht hervor, dass die Harze sehr verschiedener Pflanzen sich bei der Oxydation durch Kali bis zu einem gewissen Grade ähnlich verhalten. Ein beträchtlicher Theil jedes Harzes zersetzt sich wie bei der trockenen Destillation in flüchtige Verbindungen, aromatisch riechende Dämpfe, Kohlenwasserstoffe u. dergl.; ein anderer, seiner Menge nach wechselnder Theil scheidet sich wieder harzig aus, oder es bilden sich humusartige Producte; niemals fehlen Essigsäure und ihre nächsten Homologen. Daneben erhält man vornehmlich:

1. *Protocatechusäure* $C_7H_6O_4$, aus:
   Guajak, Benzoë, Drachenblut, Asa foetida, Myrrha, Akaroidharz, Opoponax.
2. *Paraoxybenzoësäure* $C_7H_6O_3$, aus:
   Benzoë, Drachenblut, Aloë, Akaroidharz.
3. *Phloroglucin* $C_6H_6O_3$, aus:
   Drachenblut, Gummigutt.
4. *Resorcin* $C_6H_6O_2$, aus:
   Galbanum, Asa foetida, Ammoniakgummiharz, Sagapenum, Acaroidharz (wahrscheinlich aus allen Umbelliferen liefernden Harzen).

Das bei den Protokatechusäure liefernden Harzen auftretende Brenzkatechin ist jedenfalls nur ein secundäres Zersetzungsproduct dieser Säure, und ein ähnliches secundäres Product ist vielleicht auch der immer nur in kleinen Mengen auftretende mehrfach erwähnte Körper mit der rothen Eisenreaction. Vereinzelt ist das Auftreten des Orcins bei der Aloë, der Isuvitinsäure und der Brenzweinsäure beim Gummigutt.

Die vier Hauptproducte: die Protokatechusäure, Paraoxybenzoësäure, das Phloroglucin und das Resorcin erhält man meist so reichlich, dass man annehmen muss, sie seien Zersetzungsproducte der wesentlichen Bestandtheile, und nicht die zufälliger oder wechselnder Beimengungen. Es ist nun ferner nachgewiesen worden, wie in einigen Fällen diese Producte aus anderen krystallisirten nicht harzartigen Bestandtheilen der Harze entstehen können, so die Protocatechusäure aus der Ferulasäure, die Paraoxybenzoësäure aus der Paracumarsäure.

Das Phloroglucin ist als ein sehr häufiges Zersetzungsproduct gewisser Verbindungen erkannt worden, die entweder wahre Glucoside sind (Phloridzin, Quercitrin . . .), oder solcher, die ihrer den zusammengesetzten Aethern analogen Constitution nach als Phloroglucide bezeichnet werden könnten: Verbindungen, in denen das Phloroglucin die Rolle des Zuckers spielt (Maclurin, Phloretin . . .).

Das Resorcin steht im nächsten Zusammenhange mit dem Umbelliferon *, dessen Derivation aus den näheren krystallisirten Bestandtheilen der Harze noch zu erforschen bleibt, die flüchtigen Fettsäuren endlich können theils primäre Zersetzungsproducte sein (Ferulasäure), meistens aber werden sie als secundäre betrachtet werden müssen, wie sie sich bei so vielen Oxydationsprocessen aus den verschiedenartigsten Verbindungen bilden.

Die Formeln der genannten Zersetzungsproducte zeigen, dass sie selbst im Systeme nicht weit auseinander stehen, und Glieder (oder Isomere derselben) folgender Reihen sind:

C_6H_6 Phenol,
C_6H_6O Phenylalkohol,
$C_6H_6O_2$ Oxyphensäure, Hydrochinon, Resorcin,
$C_6H_6O_3$ Phloroglucin, Pyrogallussäure.

C_7H_6 Toluylen,
C_7H_6O Benzaldehyd,
$C_7H_6O_2$ Benzoësäure,
$C_7H_6O_3$ Paraoxybenzoësäure, Oxybenzoësäure, Salicylsäure,
$C_7H_6O_4$ Protokatechusäure, Carbohydrochinonsäure,
$C_7H_6O_5$ Gallussäure.

C_7H_8 Toluol,
C_7H_8O Benzalkohol, Cresylalkohol,
$C_7H_8O_2$ Toluylsäure, Guajacol, Orcin,

* S. d. folgenden Artikel.

und man kann auf die Vermuthung kommen, dass man in den Harzen, welche diese Producte liefern, Uebergangsglieder dieser Verbindungen nach unbestimmten Proportionen (wenn dieser Ausdruck noch gebraucht werden darf) zu suchen habe.

Man würde sich hierüber Aufschluss verschaffen, wenn man irgend ein Glied dieser Reihen künstlich in ein Harz überführen, und aus diesem die von den natürlichen Harzen erhaltenen Zersetzungsproducte wieder darstellen könnte.

Die Beschaffenheit eines Harzes setzt im Allgemeinen die flüssige oder verflüssigte Form einer Verbindung voraus, und es musste daher das Nächste sein, mit den flüssigen Substanzen aus den genannten Reihen die Versuche zu beginnen. Mit Absicht hat man bisher solche Verharzungsversuche noch nicht angestellt, und wo man auf harzige Producte stiess, waren sie immer nur lästige Begleiter der Reactionen, um die man sich selten weiter gekümmert hat. Aber man kann diese zufällig gemachten Erfahrungen benutzen, die Mittel aufzufinden, die natürlichen Harze künstlich nachzubilden, um sich dadurch eine Vorstellung zu verschaffen, wie diese Körper in den Pflanzen entstehen mögen.

Es gehört, wie man weiss, zu den charakteristischen Eigenschaften mancher Aldehyde, sich leicht in harzige Producte umzusetzen, und das Bittermandelöl wurde daher zunächst gewählt, um zu erfahren, ob es sich nicht in Benzoëharz überführen lasse. Bekanntlich sind es besonders starke Alkalien und concentrirte Säuren, die diese verharzende Wirkung äussern, und nach einigen Vorversuchen fand man bald in der wasserfreien Phosphorsäure eines der Mittel, die Verharzung einiger Verbindungen, darunter die des Bittermandelöles, einzuleiten.

Die folgenden Versuche sind von Hlasiwetz in Gemeinschaft mit A. Graf Grabowski ausgeführt.

Bittermandelölharz. Trägt man in Bittermandelöl, welches sich in einem weitmündigen, mit einem Glasstöpsel verschliessbaren Gefässe befindet, wasserfreie Phosphorsäure in kleinen Partien ein, so erwärmt sich das Ganze beträchtlich, und kühlt man nicht gut ab, so findet, nachdem unter stetem Umrühren mit einem Glasstabe so viel Phosphorsäure eingetragen ist, dass die Masse eine breiige Consistenz hat, unter starker Bräunung eine tiefgehende Zersetzung statt.

Lässt man das Gemisch 12—14 Stunden an einem mässig warmen Orte stehen, so findet man es nach dieser Zeit erhärtet, und warmes Wasser, welches man hinzubringt, weicht es nur sehr allmälig wieder auf. Das Oel ist hierbei in eine braunschwarze klumpig-bröcklige Masse verwandelt, die, nachdem man sie zerrieben, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet hat, von Alkohol nur zum kleinsten Theile gelöst wird.

Der braune alkoholische Auszug hinterlässt beim Verdunsten nur mehr oder weniger sprödes, grünbraunes Harz, welches noch etwas nach dem Oele riecht, bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade aber diesen Geruch ganz verliert.

Das, was der Alkohol ungelöst gelassen hatte, das Hauptproduct dieser weit gegangenen Zersetzung, ist eine nach dem Trocknen zu einem staubigen Pulver zerfallende braune Substanz von den äusseren Eigenschaften der Humuskörper, und gegen Lösungsmittel, selbst gegen ätzende Laugen, sehr indifferent.

Vermeidet man aber bei der Reaction der Phosphorsäure auf das Oel sorgfältig jede Erhitzung, und trägt nur so viel Phosphorsäure ein, dass das Gemisch die Consistenz eines breiigen Syrups hat, so färbt es sich nur gelbbräunlich, wird aber nach einigen Tagen, bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, gleichfalls fest.

Behandelt man nun mit warmem Wasser, so erhält man zunächst nur eine durch unzersetztes Oel flüssige dickliche Masse, die aber, nachdem sie gut ausgewaschen und vom Wasser getrennt ist, auf einer Schale im Wasserbade, wobei das überschüssige Oel verjagt wird, leicht zu einem in der Wärme weichen, in der Kälte spröden, geruchlosen, kolophoniumähnlichen Harze eintrocknet.

Es kann dadurch gereinigt werden, dass man es in wenig Alkohol auflöst und mit Wasser fällt. Meist entsteht auf den Wasserzusatz blos eine milchige Flüssigkeit, allein beim Hinzubringen von ein wenig Salzsäure scheiden sich schnell dichte Harzflocken aus, die auf einem Filter ausgewaschen werden können.

Man nimmt sie noch feucht vom Papiere und trocknet sie in ganz gelinder Wärme. Sie bilden dann ein licht gelblich bräunliches, stark elektrisches, fast geschmackloses Pulver, erweichen in der Wärme und schmelzen im Wasserbade. Die Analyse ergab:

	In 100 Theilen:	
C	75,3	74,5
H	5,1	5,4
O	19,6	20,1

Das von VAN DER VLIET analysirte Alphaharz der Benzoe enthält nach der von ihm berechneten Formel: 74,2 C, 6,0 H, 19,8 O, Zahlen, welche denen des künstlichen Harzes so nahe kommen, als es bei solchen Substanzen nur erwartet werden kann.

Das Bittermandelölharz löst sich nur zum Theil in Aether; die alkoholische Lösung wird von alkoholischer Bleizuckerlösung nicht gefällt. Es giebt bei der trockenen Destillation ein dickes brenzliches Oel und viel Benzoësäure neben einem kohligen Rückstande.

Verschmilzt man es mit vier Theilen Kalihydrat in der früher oft beschriebenen Weise, so erhält man Benzoësäure und Paraoxybenzoësäure, die durch Schwefelkohlenstoff getrennt werden können. Zur Beseitigung jedes Zweifels wurde mit der letzteren ausser einer genauen Prüfung ihrer Eigenschaften auch eine Analyse vorgenommen.

$C_7H_6O_3$	Gefunden		Berechnet	Gefunden
C 60,9	60,2	$C_7H_6O_3$	—	—
H 4,3	4,5	H_2O	11,5	11,7

Hiermit ist also ein Weg gezeigt, vom Bittermandelöle mittels directer Oxydation durch das Zwischenglied der Benzoësäure zur Para-

oxybenzoësäure zu gelangen, und das Auftreten dieser Säure bei der Oxydation des Benzoëharzes durch Kali erklärt sich ganz einfach. Ferner wird man schliessen können, dass ein Theil des Benzoëharzes aus Bittermandelöle entsteht, und dass der Benzoëbaum, *Styrax benzoin*, Bittermandelöl oder eine dieses liefernde Verbindung producirt.

Die Zusammensetzung des Bittermandelölharzes zeigt, dass es zwischen dem Bittermandelöl und der Benzoësäure mitten inne steht.

	Bittermandelöl	Harz (Mittel d. Analysen)	Benzoësäure
C	79,2	74,9	68,9
H	5,7	5,3	4,9
O	15,1	19,8	26,2

Das Mittel der Procentgehalte des Bittermandelöles und der Benzoësäure ist 74,0 C, 5,3 H, 20,7 O. Gewiss ist aber das Harz kein Gemisch dieser beiden Substanzen, sondern es ist eine Verbindung, ein Zwischenglied des Ueberganges der einen in die andere.

Für Verbindungen dieser Art und Beschaffenheit fehlt bis jetzt noch eine zulässige Betrachtungsweise. Sie in einen Typus unterzubringen, wäre ebenso willkürlich, als sie nach einer anderen rationellen Schreibweise zu notiren, denn über ihre innere Constitution lässt sich trotz der Bekanntschaft mit ihrer Entstehungsweise nichts Bestimmtes aussagen, weil es nicht zu entscheiden ist, ob die harzige Beschaffenheit aus einer molecularen Umwandlung, wie wir sie bei einigen Aldehyden beobachten, oder einer Verdichtung, einer Accumulation des Moleküls wie bei den Glykolen der Kieselsäure, oder aus welchem Grunde sonst hervorgeht.

Ebenso schwierig ist es, eine Erklärung für die verharzende Wirkung der Phosphorsäure zu geben, die dabei selbst so wenig eine Veränderung erfährt, wie die Schwefelsäure bei der Humificirung des Zuckers und ähnlichen durch „Katalyse" verlaufenden Processen, es wäre denn, dass man in solchen Fällen annehmen will, diese Säuren disponirten den Sauerstoff der Luft zur Ozonbildung und dadurch zur Oxydation.

Bezüglich des so oft beobachteten Auftretens der Protokatechusäure als Oxydationsproduct der Harze könnte man, scheint es, um eine Annahme nicht sehr verlegen sein, nachdem nunmehr nachgewiesen ist, aus wie vielen verschiedenen Verbindungen Protokatechusäure als Zersetzungsproduct hervorgehen kann.

Inzwischen ist mit Ausnahme der Ferulasäure doch keine dieser Verbindungen als einer der Hauptbestandtheile der Harze gefunden, und diese selbst findet sich gerade in sonst reichlich Protokatechusäure liefernden Harzen, wie Guajak, Opoponax, Drachenblut u. s. w. nicht.

Es muss also noch einfache Harze geben, die direct Protokatechusäure liefern, so wie das Bittermandelölharz Paraoxybenzoësäure, und es kam auf einen Versuch an, auch ein solches künstlich darzustellen und mit den natürlichen zu vergleichen. Die zwischen der Ferulasäure und der Eugensäure aufgefundene Beziehung (vergl. die folgen-

den Artikel) hat die Gewinnung eines solchen sehr erleichtert, und die Verff. sind, indem sie das bei dem Bittermandelöle befolgte Verfahren auf die Eugensäure anwandten, bald zu einem solchen gelangt.

Eugenharz erhält man, wenn man in Eugensäure unter den früher beschriebenen Vorsichtsmaassregeln so viel Phosphorsäure einträgt, dass das Ganze eine terpentinartige Consistenz erhält. Die röthlich gefärbte Masse wird einige Stunden lang einer Temperatur von 50—80° ausgesetzt und erscheint nach dieser Zeit dunkelroth und steinhart.

Um sie aufzuweichen, was sehr langsam von Statten geht, bringt man heisses Wasser in das Gefäss und stellt es in ein Bad mit siedendem Wasser. Mit einem Glasstabe befördert man die Ablösung eines Harzes, welches sich bei richtig getroffenem Verhältnisse sofort als zähe Masse ausscheidet, mit Wasser wiederholt abgewaschen, in Alkohol gelöst und mit Wasser nach Zusatz von etwas Salzsäure gefällt werden kann.

Anfangs noch etwas zähe und klebend, wird es durch längeres Stehen in gelinder Wärme zuletzt ganz hart und spröde. Es ist geruchlos, kolophoniumartig, von aromatisch bitterlichem Geschmacke, und hat die charakteristische Eigenschaft eines prachtvoll veilchenblauen Dichroismus seiner weingeistigen Lösung.

Bei einem Ueberschusse von Phosphorsäure erhält man nach dem Aufweichen der rohen Masse mit Wasser, welches in diesem Falle viel leichter erfolgt, nicht sofort eine Ausscheidung des Harzes, sondern eine homogene zähe Lösung, die sich mit Wasser beliebig verdünnen lässt.

Auf Zusatz von Salzsäure fällt zwar sofort eine copiöse Ausscheidung heraus, die sich wieder harzartig vereinigt, allein auch diese zeigt für neue Wassermengen wieder eine beträchtliche Löslichkeit, ist noch stark sauer, und wie es scheint, eine Art Phosphorsäureverbindung. Um aus dieser das Harz zu gewinnen, verfährt man am besten so, dass man sie in warmem Wasser ganz auflöst, dann bis zum Sieden erhitzt und aufgeschlemmten kohlensauren Baryt bis zum Aufhören des Brausens einträgt.

Auf diesen Zusatz fällt neben dem sich bildenden phosphorsauren Baryt sofort das Harz heraus und bildet mit diesem und dem überschüssigen kohlensauren Baryt ein klumpiges Gemenge, von welchem man die Flüssigkeit abgiesst.

Es wird gewaschen, dann mit warmer verdünnter Salzsäure behandelt, wieder gewaschen, und nun der Rest mit Alkohol ausgezogen. Die filtrirte, schön blau fluorescirende Lösung wird mit Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure gefällt, und das ausgeschiedene weissliche Harz lange gewaschen. Es enthält aber nach dieser Behandlung immer noch kleine Mengen von Phosphorsäure. Bis auf Spuren entfernt man diese durch Auflösen des Harzes in verdünnter Kalilauge, Fällen des Harzes mit Salzsäure, anhaltendes Waschen mit Wasser und öftere Wiederholung dieser Operation.

So lange es noch Phosphorsäure enthält, ist das Harz selbst im

Sauerstoffstrome nur sehr unvollkommen verbrennlich. Der Procentgehalt des Eugenharzes steht wieder in der Mitte zwischen dem der Eugensäure und dem einer nächst höheren Sauerstoffverbindung.

	$C_{10}H_{12}O_2$ Eugensäure	Harz	$C_{10}H_{12}O_3$
C	73,2	68,4 — 68,8	66,6
H	7,3	7,1 — 7,0	6,6
O	19,5	— — —	26,8

und es lässt sich demnach so wie das Bittermandelölharz als ein Uebergangsglied zweier um ein Atom Sauerstoff differirender Verbindungen betrachten.

Bei der trockenen Destillation erhält man ein kreosotartig riechendes Oel, welches eine grüne Eisenreaction giebt, während ein anderer Theil verkohlt wird.

Mit Salpetersäure oxydirt, liefert es fast nur Oxalsäure. Mit Kali oxydirt dagegen, wie die Verff. erwarteten, beträchtliche Mengen Protokatechusäure neben etwas Essigsäure. Die erhaltene Protokatechusäure ergab bei der Analyse:

	$C_7H_6O_4$	Gefunden	Berechnet		Gefunden
C	54,5	54,2	$C_7H_6O_4$	—	—
H	3,9	4,0	H_2O	10,5	10,5

Das Harz ist in alkoholischer Lösung durch Bleizucker fällbar, aus dem Niederschlage aber wurde keine Ferulasäure erhalten.

Einige andere Oele, auf welche die Versuche mit der Phosphorsäure ausgedehnt wurden, verhielten sich etwas abweichend.

Cassiaöl wird von der Phosphorsäure sofort heftig angegriffen. Selbst bei guter äusserer Abkühlung wird das Gemisch schwarz, theerig, verdickt sich und wird endlich fest. Mit Wasser liess sich die Masse nur allmälig aufweichen, und beim Abfiltriren der sauren Flüssigkeit hinterblieb eine grosse Menge einer braunen, bröcklig pulverigen, huminartigen Substanz, die getrocknet zu einem staubigen Pulver zerreiblich war, und sich in Alkohol, Aether und verdünnten Laugen nur spurenweise löste.

Rautenöl verändert durch Phosphorsäure beim Stehen in gelinder Wärme seinen Geruch in einen terpentinölartigen, während der in dem Oele befindliche Kohlenwasserstoff unverbunden die Masse durchtränkt. Beim Aufweichen mit Wasser scheidet sich ein grünbraunes dickliches Oel ab. Gewaschen und in einer Schale auf dem Wasserbade erwärmt, verflüchtigt sich der unangegriffen gebliebene Theil, und es hinterbleibt ein zuletzt spröde werdendes dunkelbraunes Harz, welches mit Kali träge und unvollkommen verschmilzt und als Oxydationsproduct nur Spuren einer krystallinischen Substanz mit violetter Eisenreaction giebt. Ganz ähnlich verhielten sich Angelicaöl und Kümmelöl.

Guajacol giebt, mit Phosphorsäure bis zur breiigen Consistenz vermischt, nach dem Stehen in der Wärme eine festweiche Masse, die,

mit Wasser behandelt, ein dickes Oel abscheidet, von welchem grössere Wassermengen viel lösen. Wahrscheinlich ist es eine Phosphorsäureverbindung. Ein Theil desselben mit fünf Theilen Kalihydrat bis zur Wasserstoffentwickelung verschmolzen und weiter behandelt wie früher, gab reichlich Protokatechusäure.

Phenylalkohol löst viel Phosphorsäure auf, und giebt damit eine bisher noch nicht beschriebene Verbindung, über welche demnächst weiter berichtet werden wird.

Anisstearopten. Bei einem, wenn auch in anderer Absicht angestellten Versuche, haben die Verff. gefunden, dass das Stearopten des Anisöles leicht und schnell seiner ganzen Menge nach verharzt werden kann.

Sie suchten zu erfahren, ob sich dieses Stearopten, welches bekanntlich nach der Formel $C_{10}H_{12}O$ zusammengesetzt ist, nach dem jüngst von PELTZER (*Annal. 136. S. 197*) und KEKULÉ (*Annal. 137. S. 162*) beschriebenen Verfahren in ein Iodsubstitutionsproduct und dieses nach Art der Iodphenylsäure in ein Hydroxylsubstitutionsproduct verwandeln lässt. Man hätte so erhalten können: $C_{10}H_{11}IO + H_2O = C_{10}H_{12}O_2 + HI$. — $C_{10}H_{12}O_2$ aber ist die Formel der Eugensäure.

In diesem Sinne behandelten die Verff. Anisstearopten nach der von KÖRNER (*Annal. 137. S. 213*) gegebenen Gleichung mit Iodsäure und Iod unter Zusatz von Kalilösung, so dass die Flüssigkeit noch freies Iod enthielt.

Bei gelindem Erwärmen schon verwandelte sich in wenig Augenblicken die ganze Quantität des Stearoptens in eine braune Harzmasse, die in der Wärme fadenziehend, in der Kälte brüchig und spröde war, die sich in siedendem Alkohol nur theilweise löste, und deren unlöslicher, iodfrei befundener Theil von Aether aufgenommen wurde, und dadurch gereinigt werden konnte. Er war fast farblos und gab bei der Analyse 80,4 — 80,4 C, 7,9 — 8,0 H. Das Anisstearopten verlangt 80,1 C, 8,1 H, und das Harz ist also nur um ein Geringes sauerstoffreicher, als dieses.

Mit Kali verschmolz es langsam und gab nur eine kleine, zur Analyse unzureichende Menge eines krystallisirten Körpers, der, soweit es aus den Eigenschaften geschlossen werden konnte, Anissäure war. (*Sitzungsber. der Wiener Akad. Bd. 53. 12. April 1866.*)

Ueber das Umbelliferon,

von Denselben.

Eine nähere Untersuchung dieses interessanten Körpers, den ZWENGER und SOMMER zuerst in der Rinde des Seidelbastes und unter den trockenen Destillationsproducten der Umbelliferenharze aufgefunden haben (*Centralbl. 1860. S. 826*; vergl. auch die Versuche von MÖSSMER, *Centralbl. 1861. S. 671*), war durch die Arbeit über die Harze ebenfalls nöthig geworden, da man vermuthen konnte, dass er

bei der Bildung der bisher erhaltenen Zersetzungsproducte wesentlich betheiligt sei.

Das Umbelliferon wurde aus dem in Alkohol löslichen Theile des Galbanums dargestellt. Die Ausbeute daran ist um so reichlicher, bei je höherer Temperatur man das Harz destillirt. Bei sehr langsamer Destillation erhält man oft nur Spuren davon. Das ölige blaugrüne Destillat erstarrt bei gut geleiteter Operation bald zu einem grünlichen Brei, aus welchem durch Pressen zwischen Leinwand das Rohproduct getrennt wurde, welches man hierauf in einer Schraubenpresse von dem grössten Theile des anhängenden Oeles befreite.

Durch öfteres Umkrystallisiren wurde es dann weiter gereinigt.

Der nächste Versuch galt der Veränderung dieses Körpers unter dem Einflusse des schmelzenden Kalis. Fünf Grammen desselben wurden mit der dreifachen Menge festen Aetzkalis so lange geschmolzen, bis eine starke Wasserstoffentwickelung eintrat, und Proben der in Wasser gelösten Schmelze durch eine Säure nicht mehr getrübt wurden; dann wurde das Ganze in Wasser aufgenommen, mit Schwefelsäure abgesättigt, filtrirt, mit Aether einige Male ausgeschüttelt und die ätherische Lösung abdestillirt. Es hinterblieb ein syrupöser, bald krystallisirender Rückstand, und es war leicht, die Krystalle als Resorcin wieder zu erkennen. Die wie früher durch Krystallisation und Destillation gereinigte vollkommen farblose Substanz gab bei der Analyse:

	$C_6H_6O_2$	Gefunden
C	65,5	65,4
H	5,5	5,7

Ausser dem Resorcin und Kohlensäure, die sich beim Absättigen der Schmelze reichlich entwickelte, wurde kein weiteres Zersetzungsproduct gefunden, und die Menge des ersteren ist auch bedeutend genug, um die Abwesenheit anderer Producte zu erklären.

Das Umbelliferon hat dieselbe Zusammensetzung, wie das Chinon $C_6H_4O_2$, und Mössmer hat eine Bromverbindung desselben untersucht, die mit der Formel $C_6H_2Br_2O_2$ im Einklange steht. Die Bildung des Resorcins schien demnach einfach zu sein:

$$C_6H_4O_2 + H_2 = C_6H_6O_2.$$

Allein dem widerspricht, dass das Resorcin aus dem Umbelliferon in Folge eines Oxydationsprocesses hervorgeht, dann aber auch, dass bei der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffes auf das Umbelliferon eine ganz andere Verbindung gebildet wird, deren Zusammensetzung darthut, dass das Umbelliferon nicht isomer, sondern nur polymer mit dem Chinon sein kann.

Erhitzt man eine mit etwas Natronlauge alkalisch gemachte nicht zu verdünnte Lösung von Umbelliferon, die sich in einem mit einem umgekehrten Kühler verbundenen Kolben verbindet, mit Natriumamalgam bis zur Entfärbung, oder so lange, bis eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit beim Absättigen keine Ausscheidung von Um-

belliferon mehr giebt; übersättigt dann das Ganze mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt die meist etwas trübe Flüssigkeit, und schüttelt sie nach dem Auskühlen mit Aether aus, so nimmt der Aether eine Verbindung auf, die nach dem Abdestilliren desselben am besten so gereinigt wird, dass man den Destillationsrückstand in warmem Wasser löst, mit etwas Bleizuckerlösung von einer gewissen Menge einer gleichzeitig gebildeten dadurch fällbaren Substanz (*a*) befreit, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff entbleit, und das farblose Filtrat bei ganz gelinder Temperatur, oder besser noch unter der Luftpumpe, eindampft.

Bei genügender Concentration bilden sich dann farblose, gut ausgebildete körnige Krystalle und Krystallkrusten, die durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt werden können.

Der neue Körper ist eine Säure, die die Verff. *Umbellsäure* nennen, und hat folgende Eigenschaften: Farblos, Geschmack und Reaction sauer, zersetzt mit Leichtigkeit Kohlensäuresalze, nicht sehr löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, giebt mit Eisenchlorid eine grüne Farbenreaction, wird verändert durch Einwirkung der Luft auf alkalische Lösungen, nicht gefällt durch neutrale Metallsalzlösungen, reducirt kalische Kupferoxydlösung in der Hitze, in der Kälte schon eine ammoniakalische Silberlösung, löst sich in erwärmter Schwefelsäure mit gelber Farbe, und wird in wässriger Lösung durch Bromwasser flockig gefällt. Bei 100° entweicht kein Wasser, und bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, die zur Formel $C_9H_{10}O_4$ führen.

	$C_9H_{10}O_4$	I.	II.
C	59,3	59,2	59,6
H	5,5	5,6	5,7

Trocknet man die Substanz über 100°, so steigt der Gehalt an Kohlenstoff, und der Wasserstoff wird kleiner. Sie verliert also Wasser, also nur in Folge einer beginnenden Zersetzung. Sie wird dabei gelb und schmilzt.

	Gefunden		Berechnet	
	bei 110°	bei 125° (geschmolzen)	$2(C_9H_{10}O_4) - H_2O$	$3(C_9H_{10}O_4) - 2H_2O$
C	62,0	63,9	62,4	63,4
H	5,2	5,1	5,2	5,1

Als Controle für die Formel $C_9H_{10}O_4$ lassen sich zwei Salze: mit Barium und Calcium anführen, die, wenn auch nicht krystallisirt (die Säure scheint überhaupt nur amorphe Verbindungen zu geben), doch den Formeln $C_9H_9CaO_4$ und $C_9H_9BaO_4$ genügend entsprechen. Sie wurden durch Absättigen der Lösung der Säure mit den kohlensauren Salzen dieser Metalle in der Hitze erhalten. Die Filtrate trockneten firnissartig ein, und die trockenen Massen gaben völlig weisse Pulver. Nach dem Trocknen bei 105° gab das

Calciumsalz			*Bariumsalz*		
$C_9H_9CaO_4$		Gefunden	$C_9H_9BaO_4$		Gefunden
C	53,7	53,7	C	43,3	42,9
H	4,5	4,6	H	3,6	3,8
Ca	10,0	10,1	Ba	27,5	27,2

Die Umbellsäure giebt mit schmelzendem Kali oxydirt ebenso Resorcin wie das Umbelliferon.

Nimmt man diesen Bestimmungen nach für die Umbellsäure die Formel $C_9H_{10}O_4$ an, so folgt daraus, dass das Umbelliferon nicht sowohl durch $C_6H_4O_2$, als durch $C_9H_6O_3$ ausgedrückt wird, und dann erfolgt die Bildung der Umbellsäure nach dem Schema:

$$\underset{\text{Umbelliferon}}{C_9H_6O_3} + H_2 + H_2O = \underset{\text{Umbellsäure.}}{C_9H_{10}O_4}$$ *

Die Entstehung einer Säure aus einem so indifferenten Körper, wie das Umbelliferon, durch den Einfluss des Wasserstoffes im Entstehungszustande gehört nicht zu den oft beobachteten Fällen, allein vielleicht nur darum, weil dieser Einfluss bei ähnlichen Verbindungen überhaupt noch sehr wenig studirt worden ist. Für die Bildung des Resorcins aus Umbelliferon hätte man:

$$C_9H_6O_3 + 5O = C_6H_6O_2 + 3CO_2.$$

Umbelliferon und Iodwasserstoff. — Kocht man Umbelliferon mit Iodwasserstoff von 1,7 spec. Gew. durch einige Stunden, so findet man den grössten Theil desselben in eine dunkelbraune harzige Masse verwandelt. Die Flüssigkeit enthält freies Iod, sonst aber nur Spuren organischer Substanz gelöst. Das braune Zersetzungsproduct lässt sich durch ammoniakhaltigen Alkohol zu einer blutrothen Flüssigkeit auflösen, die durch Wasser ziemlich vollständig in rothbraunen Flocken gefällt wird, welche zu einem rothen Pulver austrocknen. Sie waren übrigens auch durch wiederholte Operationen dieser Art nicht von kleinen Mengen Iod zu befreien und liessen sich nicht in krystal-

---

* Neben der Umbellsäure fand sich bei der Behandlung des Umbelliferons mit Wasserstoff stets mehr oder weniger von einer amorphen Verbindung gebildet, die durch Bleizuckerlösung in backenden Flocken fällbar ist. (Niederschlag *a.*) Durch Zersetzen des Bleiniederschlages mit Schwefelwasserstoff unter heissem Wasser wurde sie abgeschieden und beim Eindampfen der Lösung als ein gummiartiger Rückstand erhalten, der in kaltem Wasser sehr wenig, in grösseren Mengen heissem leicht löslich ist, bei dem jedoch alle Versuche, ihn zu krystallisiren, vergeblich blieben.

Nur um eine ungefähre Vorstellung von seiner Zusammensetzung zu erhalten, wurde er nach dem Trocknen bei 100°, wobei er zu einem Pulver zerreiblich wurde, analysirt. Man erhielt 66,4 C, 5,5 H.

Es wäre möglich, dass die Substanz das Product einer secundären Reaction des Wasserstoffes auf schon gebildete Umbellsäure ist, die dadurch wieder theilweise desoxydirt wurde. Inzwischen ist das eine Vermuthung, die nur dadurch etwas gestützt werden könnte, dass die Menge dieser Substanz wechselnd ist, und wie die Verff. wahrzunehmen glaubten, um so grösser, je länger die Einwirkung des Wasserstoffs auf das Umbelliferon gedauert hat.

Vielleicht liesse sich ihre Bildung bei einem etwas modificirten Verfahren, welches zu ermitteln es jedoch an Material gebrach, ganz vermeiden.

lisirte Form bringen. Die beschränkte Menge Material erlaubte nicht viele Versuche, und die Analyse gab kein brauchbares Resultat.

Auffällig ist die purpurrothe Farbe der ammoniakalischen Lösung dieser Substanz, und der intensive grüne Flächenschiller einer alkoholischen etwas alkalisch gemachten Lösung.

Zur Aufstellung von rationellen Formeln für die im Vorstehenden beschriebenen Verbindungen glauben die Verff. noch nicht berechtigt zu sein. Wohl aber lässt sich schliesslich noch auf einige Beziehungen hindeuten, die sich aus den empirischen Formel zu ergeben scheinen. Man könnte das Umbelliferon in eine Reihe bringen mit dem Cumarin und dem Aesculetin

$C_9H_6O_2$ Cumarin,
$C_9H_6O_3$ Umbelliferon,
$C_9H_6O_4$ Aesculetin.

Der Umbellsäure scheinbar homolog wäre die Orsellsäure

$C_8H_8O_4$ Orsellsäure,
$C_9H_{10}O_4$ Umbellsäure,

allein während die Orsellsäure Orcin liefert, giebt die Umbellsäure das niedrigere homologe Glied, Resorcin, statt wie bei echten Homologien das nächste höhere. Doch lässt sich hieraus wenigstens entnehmen, dass das Umbelliferon der Umbelliferenharze mit den bisher ausschliesslich den Flechten vindicirten eigenthümlichen Verbindungen nahe verwandt ist. Vielleicht verdankt auch das Orcin, welches man so reichlich aus der Aloë erhält, seine Entstehung einer Verbindung, die dem unter denselben Verhältnissen Resorcin liefernden Umbelliferon ähnlich ist. Isomer mit der Umbellsäure sind ferner die Everninsäure und die Veratrumsäure. (*Sitzungsber. d. Wien. Akad. Bd. 53. 12. April 1866.*)

Ueber die Chinasäure,

von Karl Gräbe.

Des Verf.'s Ansicht geht dahin, dass die Chinasäure eine ähnliche Constitution hat, wie das Amylenhydrat; er betrachtet sie nämlich als Oxybenzoësäure, die mit 3 At. Wasserstoff und mit 3 At. Hydroxyl ($H\ddot{O}$) in derselben Weise vereinigt ist, wie im Amylenhydrat das Amylen mit 1 At. Wasserstoff und 1 At. Hydroxyl

Amylenhydrat $C_5H_{10}\left\{\begin{matrix}H\\H\ddot{O}\end{matrix}\right.$

Chinasäure $C_7H_6O_3\left\{\begin{matrix}H_3\\(H\ddot{O})_3\end{matrix}\right.$

Diese Ansicht findet eine Stütze durch die Ueberführung der Chinasäure in Benzoësäure durch Iodwasserstoff (Lautemann), durch

die Entstehung der Carbohydrochinonsäure bei Einwirkung von Brom (Hesse), durch die Bildung von Hydrochinon mittels Bleisuperoxyd, durch das Auftreten von Benzoësäure, Phenol und Hydrochinon beim Erhitzen, sowie die Resultate seiner gleich zu beschreibenden Versuche über das Verhalten dieser Säure gegen Phosphorchlorid und gegen schmelzendes Kali. Es ist dadurch der Zusammenhang der Chinasäure mit der aromatischen Reihe entschieden dargethan.

Verhalten der Chinasäure gegen Phosphorchlorid. — 5 Aeq. Phosphorchlorid wirken auf 1 Aeq. Chinasäure bei gelinder Erwärmung unter Entwickelung von Chlorwasserstoff ein. Durch Destillation erhält man daraus ein bei ungefähr 200° siedendes, stark Licht brechendes Chlorid, welches durch kaltes Wasser nur sehr langsam, durch kochendes Wasser jedoch und Alkalien rasch zersetzt wird. Chlorwasserstoff scheidet aus der Lösung eine etwas gefärbte Säure aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren bei etwa 140° schmilzt und durch Sublimation in schönen Nadeln erhalten werden kann, deren Schmelzpunkt bedeutend höher liegt. Der Verf. konnte weder durch Sublimation, noch durch Umkrystallisiren aus Wasser eine Substanz von constantem Schmelzpunkte erhalten. Derselbe schwankt stets zwischen 150—170°. Die erhaltene Säure war daher offenbar ein Gemenge, und zwar zeigten die Analysen, dass sie aus Chlorbenzoësäure und Dichlorbenzoësäure bestand.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_7H_5ClO_2$	Berechnet für $C_7H_4Cl_2O_2$
C	52,5	—	53.6	44,0
H	3,2	—	3,2	2,1
Cl	—	23,2	22,7	37,1

Bessere Resultate wurden durch Ueberführung der Säure in das Kalksalz erhalten. Nach dem Entfernen des schwerlöslichen dichlorbenzoësauren Kalks durch wiederholtes Umkrystallisiren zeigte die abgeschiedene Säure den Schmelzpunkt 154°, und die Analyse ergab 53,4 C, 3,4 H und 22,9 Cl. Das Kalksalz krystallisirt in büschelförmigen Nadeln mit 3 Mol. Krystallwasser. Durch die Einwirkung des Phosphorchlorids auf Chinasäure entsteht hiernach *Chlorbenzoylchlorid*

$$C_7H_6O_3\left\{\begin{matrix}H_3\\(HO)_3\end{matrix}\right. + 5\,PCl_5 = C_7H_4Cl_2O + 5\,POCl_3 + 8\,HCl.$$

Vielleicht bildet sich hierbei primär durch Substitution der Hydroxylmoleküle durch Chlor das Chlorid

$$C_7H_4ClO\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_3\end{matrix}\right.$$

welches sich dann weiter in Chlorbenzoylchlorid und Salzsäure spaltet. Ganz analog lässt sich die Ueberführung der Chinasäure in Benzoësäure mittels Iodwasserstoff auffassen. Es entsteht zunächst nach folgender Gleichung:

$$C_7H_6O_3\left\{\begin{matrix}H_3\\(HO)_3\end{matrix}\right. + 4\,HI = C_7H_5IO_2\left\{\begin{matrix}H_3\\I_3\end{matrix}\right. + 4\,H_2O.$$

das Triiodhydrat der Iodbenzoësäure, aus welchem durch Abtrennen von Iodwasserstoff Iodbenzoësäure entsteht, die sich durch Einwirkung des Iodwasserstoffs in Benzoësäure verwandelt. Ganz analog lässt sich die Ueberführung der Chinasäure in Benzoësäure (Lautemann, *Centralbl. 1863. S. 288*) auffassen.

Verhalten der Chinasäure gegen Kalihydrat. — Chinasäure wurde mit Kalihydrat geschmolzen, die Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, die alte Flüssigkeit mit Aether ausgezogen, die Auszüge destillirt und die braun gefärbte rückständige Krystallmasse durch Umkrystallisiren mit Thierkohle gereinigt. Man erhielt *Carbohydrochinonsäure.*

Die aus wässriger Lösung erhaltenen Krystalle enthalten 1 Mol. Krystallwasser $C_7H_6O_4, H_2O$ (gef. in der wasserfreien Substanz 54,3 C, 3,9 H; ber. 54,5 C, 3,9 H. — H_2O gef. 10,2; ber. 10,5). Schmelzpunkt 195° (Hesse 201°). Die Chinasäure verhält sich also gegen Kalihydrat gerade so, wie gegen Brom (Hesse, *Centralbl. 1860. S. 7*).

$$C_7H_6O_3\begin{cases}H_3\\(HO)_3\end{cases} = C_7H_6O_4 + H_2 + 2H_2O.$$

(*Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 138. S. 147. Mai 1866.*)

Ueber den Werth des Extractum carnis als Nahrungsmittel,

von J. v. Liebig.

Der Verf. legt in einem Schreiben an den Herausgeber der Londoner medicinischen Zeitschrift „The Lancet" seine Ansichten über den Werth des Fleischextractes als Nahrungsmittel dar, und stellt in Kürze die Ergebnisse seiner Untersuchungen des Fleisches, soweit sie das Fleischextract betreffen, zusammen. Das Fleisch enthält zweierlei Gruppen von Stoffen. Die erste Gruppe wird von den sogenannten Eiweisskörpern und den leimgebenden Geweben gebildet, und von diesen haben Fibrin und Albumin einen hohen Nährwerth, jedoch nur in Verbindung mit Kreatin, Kreatinin, Sarkin, welche ausschliesslich im Fleische vorkommen, ausserdem aus organischen nicht krystallisirbaren Stoffen und aus Salzen (phosphorsaures Kali und Chlorkalium). Diese Bestandtheile der zweiten Gruppe heissen „Extractivstoffe des Fleisches"; ihnen verdankt die Fleischbrühe ihren Geschmack und ihre Wirksamkeit. Das Fleischextract ist nun in der That nichts Anderes, als feste Fleischbrühe, d. h. Fleischbrühe, deren Wasser durch Abdampfen entfernt wurde.

Ausser den genannten Stoffen führt das Fleisch Fett mit sich. In dem Fleischextracte ist nun aber weder Fibrin noch Albumin, ebensowenig Leim und Fett enthalten. Die dem Fleischextracte fehlenden Eiweisskörper aber können ersetzt werden durch Eiweisskörper von identischer Zusammensetzung aus dem Pflanzenreiche, deren Preis um

Vieles niedriger ist. Für die Extractivstoffe des Fleisches aber (abgesehen von den Salzen) giebt es keinen Ersatz. Entzieht man sie dem Fleische und verbindet sie mit Eiweisskörpern vegetabilischen Ursprunges, so erhält man den vollen Nährwerth des Fleisches. Diesen Extractivstoffen verdankt also das Fleischextract seinen Werth als Nahrungsmittel für die Bevölkerung Europas, vorausgesetzt, dass es in grossen Mengen und mit geringen Kosten in Ländern erzeugt werden kann, in denen das Fleisch keinen Werth hat. (*Buchner's Neues Repert. Bd. 15. S. 62. 1866.*)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Einwirkung von Kohlensäure auf Glykol bei Gegenwart von Kalium oder Natrium, von E. Drechsel. Da der Aethylenglykol zur Weinsäure empirisch in demselben Verhältnisse steht, wie die Phenylsäure zur Salicylsäure, nämlich:

$$\underset{\text{Salicyls.}}{C_7H_6O_3} - CO_2 = \underset{\text{Phenyls.}}{C_6H_6O} \text{ und } \underset{\text{Weinsäure}}{C_4H_6O_6} - C_2O_4 = C_2H_6O_2$$

so lag es nahe, zu versuchen, ob nicht die Synthese der Weinsänre auf demselben Wege gelänge, auf dem Kolbe *(Centralbl. 1860. S. 80)* die Salicylsäure aus der Phenylsäure dargestellt hat. Zu diesem Zwecke wurde in ein kleines Kölbchen eine Schicht Glykol gegeben und ein Strom trockner Kohlensäure durchgeleitet, während kleine Stückchen Natrium zugesetzt wurden. Oefters wird hierbei die Reaction so heftig, dass sich die Masse schwärzt und das Natrium ins Glühen geräth. Ist dies jedoch nicht der Fall, so resultirt eine feste weisse oder gelbliche Masse, die sich leicht in Wasser löst, alkalisch reagirt und mit Säuren stark aufbraust. Weinsäure konnte nicht darin nachgewiesen werden. Diese Substanz wird im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet ziemlich hart und zerreiblich, und zerfliesst äusserst rasch an der Luft. Beim Erhitzen auf dem Platinbleche schmilzt das Salz, verkohlt unter Entwickelung eines eigenthümlichen Geruches und hinterlässt einen Rückstand von kohlensaurem Natron. Ganz dieselben Erscheinungen treten auf, wenn man statt Natrium Kalium anwendet, nur dass hier die Reaction noch heftiger ist, so dass man daher das Glykol mit einer starken Schicht wasser- und alkoholfreien Aethers übergiessen muss, um dieselbe zu mässigen. Das Product ähnelt im Aeusseren dem durch Natrium erhaltenen, schwankt aber nach verschiedenen Darstellungen bedeutend in seinem Kaligehalte (27,55—33,46 p. c. KaO). Dieses Salz ist jedenfalls das Analogon des ätherkohlensauren Kalis. Da aber der Glykol ein zweisäuriger Alkohol ist, so muss es zwei Salze $(\overset{''}{C_2}H_4, HKa)O_2$, C_2O_4 und $(\overset{''}{C_2}H_4, Ka_2)O_2$, C_2O_4 geben, entsprechend dem ätherkohlensauren Kali $(C_2H_5, Ka)O$, CO_2. Die Formel des ersten sauren Salzes erfordert nun 25,00 p. c. Kali, die des letzteren neutralen Salzes dagegen 43,52 p. c., woraus hervorgeht, dass das analysirte Salz ein Gemenge von neutralem und saurem Salze war.

Der Verf. bemerkt schliesslich, dass er die Versuche von Catton *(Centralbl. 1864. S. 369)* über die Bildung der Milchsäure aus Alkohol und Kohlensäure unter Mithülfe von Natrium wiederholt, aber dabei die von Catton erhaltenen Resultate durchaus nicht erzielt habe, so dass dessen Angaben entschieden als irrige zu bezeichnen sind. *(Zeitschr. f. Chemie. Neue Folge. Bd. 1. Heft 19 u. 20. S. 581.)*

Ueber eine neue organische Säure, von Peter Griess. Die vor einigen Jahren von Liebig und dem Verf. beschriebene Cyan-Amidobenzoësäure $C_7H_7NO_2$, $2CN$ wird von kochender Salzsäure unter Zersetzung leicht gelöst. Verdampft man die salzsaure Lösung zur Trockne, so erhält man einen weissen Rückstand, der neben Chlorammonium mehrere neue Producte enthält, die sich ihrer ungleichen Löslichkeit in heissem Wasser wegen sehr leicht von einander trennen lassen. Die in heissem Wasser am schwersten lösliche Verbindung ist eine Säure von der Zusammensetzung

$C_{16}H_{16}N_2O_8$, die in Alkohol und Aether leicht löslich ist, und daraus in weissen Nadeln oder Blättchen krystallisirt.

Ihr Bariumsalz wird in körnigen Krystallen erhalten, wenn man seine wässrige Lösung zum Syrup eindampft und diesen einige Zeit sich selbst überlässt. Das Silbersalz ist ein weisser krystallinischer Niederschlag von der Zusammensetzung $C_{16}H_{14}Ag_2O_8$.

Man könnte diese Säure als eine Doppelsäure von Amidobenzoësäure und Oxalsäure betrachten: $2C_7H_7NO_2 + C_2H_2O_4 = C_{16}H_{16}N_2O_8$. Da es indess, wenigstens durch einfache Reactionen, nicht gelingt, eine solche Spaltung auszuführen, so ist diese Ansicht haltlos.

Die Bildung dieser Säure, welche einige Aehnlichkeit hat mit der Bildung der Essigsäure aus Cyanmethyl und der Bernsteinsäure aus Cyanäthylen findet vielleicht nach folgender Gleichung statt:

$$\underset{\text{Cyanamidobenzoë-säure}}{2C_7H_7NO_2, C_2N_2} + 8H_2O = \underset{\text{Neue Säure}}{C_{16}H_{16}N_2O_8} + \underset{\text{Oxalsäure.}}{C_2H_2O_4} + 4NH_3$$

(Zeitschrift f. Chemie. Neue Folge. Bd. 2. Hft. 2. S. 35.)

Notiz über einige neue Kohlenwasserstoffe, von C. Schorlemmer. Der Verf. theilt mit, dass er in letzterer Zeit mehrere Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2} mit allen möglichen Oxydationsmitteln behandelt habe, jedoch ohne Erfolg. Er hat sich indess überzeugt, dass die aus Steinöl dargestellten Amylverbindungen mit den aus Fuselöl erhaltenen im Siedepunkte, spec. Gew. u. s. w. ganz identisch sind. Für das Acetat fand der Verf., wie kürzlich Wanklyn, den Siedepunkt 140°.

Gegenwärtig hat der Verf. eine Arbeit wieder aufgenommen, die sich an seine Untersuchung über die Kohlenwasserstoffe aus Cannelkohlentheer anschliesst. Beim Reinigen des unter 120° siedenden Oeles mittels Schwefelsäure wird ein Theil desselben verändert, indem beim Abdestilliren des gewaschenen Oeles die Kohlenwasserstoffe der Sumpfgas- und der Benzolreihe abdestilliren und eine bedeutende Menge einer theerartigen Flüssigkeit zurückbleibt. Wird dieselbe über 200° erhitzt, so destillirt ein dickes Oel über, aus dem der Verf. durch lange wiederholtes Fractioniren über Kalihydrat und Natrium folgende 3 Kohlenwasserstoffe abgeschieden hat:

	Siedepunkt
$C_{12}H_{20}$	210°
$C_{14}H_{24}$	240°
$C_{16}H_{28}$	280°

Dieselben sind wasserhelle, dickflüssige, stark lichtbrechende Oele, die einen eigenthümlichen, an die Wurzeln einiger Umbelliferen erinnernden Geruch besitzen, mit conc. Salpetersäure Nitroverbindungen bilden, aus denen durch Zinn und Salzsäure chlorwasserstoffsaure leicht veränderliche Salze entstehen. Durch Chromsäure werden die Kohlenwasserstoffe langsam oxydirt, unter Bildung von Kohlensäure, flüchtigen Fettsäuren und einer harzartigen Säure, die der Verf. noch nicht näher untersucht hat. Diese Kohlenwasserstoffe hat der Verf. bis jetzt nur in geringer Menge und noch nicht in ganz reinem Zustande erhalten, es ist demselben jedoch vorderhand wahrscheinlich, dass dieselben durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n-2} entstanden sind. *(Zeitschrift für Chemie. Neue Folge. Bd. 2. Hft. 2. S. 50.)*

Beitrag zur Physiologie der Bäume, von Arth. Gris. Die Resultate der Untersuchungen des Verf.'s sind: 1. die Reservestoffe finden sich in den stärkemehlführenden Geweben des Stammes während des grössten Theiles des Jahres; 2. nur wenige Tage sind diese Gewebe ganz frei davon; 3. die im Sommer abgelagerte Stärke scheint während der Fruchtreife unveränderlich zu bleiben; 4. im Stamme giebt es nur 2 grosse Bewegungen der Stoffe: die Entstehung derselben im Sommer, und die Resorption derselben im Frühjahre. *(Compt. rend. T. 62. p. 438. Févr. 1866.)*

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 30. Neue Folge. 11. Jahrg. 25. Juli 1866.

Inhalt. Ueber die chemische Massenwirkung, von ANTON CHIZYNSKY. — Ueber die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, von RUDOLPH FITTIG. — Ueber die Entstehung der Unterschwefelsäure, von B. RATHKE. — Ueber Krystallisation von Schwefel, von WETHERILL. — Ueber die Assimilation stickstoffhaltiger Körper von complicirter Zusammensetzung durch die Pflanze, von S. W. JOHNSON. — Ueber die chlorirten Methyläther, von A. BUTLEROW.

Ueber die chemische Massenwirkung,

von ANTON CHIZYNSKI.

Ueber den Einfluss der Massen auf die chemischen Reactionen sind zu wiederholten Malen Untersuchungen veröffentlicht und Ansichten ausgesprochen worden. BERTHOLLET stellte im Anfange dieses Jahrhunderts das Gesetz auf, dass die chemische Wirkung zweier Körper auf einen dritten proportional den chemischen Massen (Aequivalenten) derselben ist. Später (1853) fand BUNSEN für Gase dieses Gesetz nicht bestätigt, allein er zeigte doch, dass die Quantität der Gase auf die chemische Verbindung einen Einfluss ausübt. Gleichzeitig führte DEBUS eine Reihe von Versuchen aus, welche ihn zu ähnlichen Resultaten, wie sie BUNSEN gefunden hatte, führten. Er stellte sich Mischungen aus Baryt- und Kalklösungen in verschiedenen Verhältnissen her, fällte dieselben durch ungenügende Mengen Kohlensäure und bestimmte das Verhältniss von Baryt und Kalk im Niederschlage. Von den Schlussfolgerungen, die er aus seinen Versuchen zieht, findet sich nur die erste: dass im Niederschlage stets verhältnissmässig mehr Kalk als Baryt enthalten ist, durch die Versuchsresultate allerwärts bestätigt. Die übrigen entbehren, wie CHIZYNSKI zeigt, der genügenden experimentellen Begründung; dagegen stellt CH. auf Grund der Versuchsresultate von DEBUS noch folgende Sätze auf, welche besser als die übrigen von DEBUS selbst gezogenen Schlussfolgerungen unterstützt werden.

1. Mit dem Verhältnisse von Baryt zu Kalk $\left(\frac{B}{K} = \alpha\right)$ in der ursprünglichen Lösung wächst auch das Verhältniss beider $\left(\frac{B'}{K'} = \beta\right)$ im Kohlensäure-Niederschlage, doch nicht proportional.

2. Wenn die Quantität und das Verhältniss beider in den ursprünglichen Lösungen sich gleichbleiben und die Quantität der Kohlensäure verändert wird, so ändert sich auch das Verhältniss im Niederschlage, und zwar wird um so mehr Kalk niedergeschlagen, je mehr Kohlensäure zugesetzt wird.

3. Bei gleichem Kohlensäurezusatze und gleichem Verhältnisse von Baryt zu Kalk übt die absolute Menge der beiden Basen (die Concentration der Lösung) auf die Zusammensetzung des Kohlensäure-Niederschlages einen Einfluss derart, dass bei wachsender Concentration verhältnissmässig mehr Kalk gefällt wird.

Da aus allen Versuchen hervorgeht, dass im Niederschlage stets verhältnissmässig mehr Kalk enthalten ist, als in der ursprünglichen Lösung (wonach man dem Kalke eine grössere Verwandtschaft zur Kohlensäure zuzuschreiben berechtigt ist, als dem Baryt), da ferner mit Zunahme der Concentration der Kalk, d. h. die mit der stärkeren Verwandtschaft begabte Base, im Niederschlage zunimmt, so hält sich der Verf. noch zur Aufstellung folgender allgemeinen Schlussfolgerung aus den Versuchen von Debus für berechtigt:

4. Wenn die absoluten Mengen (des Baryts und Kalkes), bei gleichem Verhältnisse beider, wachsen, so steigt die chemische Wirkung desjenigen Körpers (des Kalkes), welcher eine grössere Verwandtschaft zu einem dritten Körper (der Kohlensäure), als der zweite (Baryt) besitzt, schneller als die chemischen Massen nach Berthollet's Theorie erfordern.

Der Verf. führte nun in ähnlicher Weise wie Debus Versuche über die Beziehungen der *Phosphorsäure* zu *Chlorcalcium* und *Chlormagnesium* aus. Reines Chlorcalcium und Chlormagnesium wurden jedes für sich in so viel Wasser gelöst, dass in 1 C.-C. ungefähr 1 Aequivalent (in Milligrammen) enthalten war.

1 C.-C.	Chlorcalcium	entsprach	28,5	Mgrm.	Kalk (CaO),
1 -	Chlormagnesium	-	21,0	-	Magnesia (MgO),
1 -	Phosphorsäure	-	72,3	-	Phosphorsäureanhydrid (P_2O_5).

Der Chlormagnesiumlösung wurde soviel Ammoniak zugesetzt, dass sie durch Ammoniak keine Fällung erlitt. Der Versuch selbst wurde derart ausgeführt, dass stets bestimmte Quantitäten der Versuchsflüssigkeiten mit einander gemischt, dann zur klaren (sauren) Lösung eine hinreichende Menge Ammoniak zugesetzt, und dieselbe vor dem Einflusse der Luft geschützt wurde. Stets war die Menge der Phosphorsäure ungenügend zur Ausfällung der Basen. Durch besondere Versuche hatte sich der Verf. vorher überzeugt, dass Ammoniak und Wasser, in nicht allzugrossen Differenzen angewendet, keine Ver-

änderung des Niederschlages herbeiführen; trotzdem wurde immer dafür gesorgt, beide in möglichst gleichen Mengen anzuwenden. Es wurden 4 Versuchsreihen ausgeführt, deren Resultate in folgenden Tabellen übersichtlich zusammengestellt sind. Die erste Doppelcolumne giebt in C.-C. die Quantität der zu jedem Versuche angewandten Chlormagnesium- und Chlorcalciumlösung, also auch die Anzahl der Aequivalente in Milligrammen (BERTHOLLET's chemische Masse) an. Die zweite Doppelcolumne giebt die absoluten Mengen von Kalk und Magnesia im Niederschlage, die dritte das Verhältniss beider, die vierte endlich zeigt das Verhältniss der Aequivalente der Phosphorsäure zu denen des Kalkes und der Magnesia im Niederschlage.

Die absolute Menge der zur Fällung angewandten Phosphorsäure betrug in allen Fällen 5 C.-C., also $5\,PO_5$, in Milligrm. ausgedrückt 5 . 72,3 (anstatt 5 . 71) Milligrm. PO_5.

I. Versuchsreihe. — Das Chlormagnesium bleibt constant, das Chlorcalcium ändert sich.

No.	1. Versuchsflüssigkeit in C.-C.		2. Der Gehalt des Phosphorsäureniederschlages an		3. Das Verhältniss der Aeq. des Niederschlages	4. 1 Aeq. PO_5 auf Aequivalente	
	CaCl	MgCl	CaO	MgO	CaO : MgO	CaO	MgO
1	10	10	0,2139	0,1376	1,11 : 1	1,50	1,35
2	10	10	0,2118	0,1357	1,11 : 1	1,48	1,33
3*	10	10	0,2364	0,1352	1,25 : 1	1,65	1,32
4*	15	10	0,3182	0,1008	2,27 : 1	2,23	1,06
5	20	10	0,3996	0,0758	3,58 : 1	2,66	0,74
6	25	10	0,4073	0,0698	4,17 : 1	2,88	0,68
7	25	10	0,4070	0,0705	4,12 : 1	2,85	0,70
8*	30	10	0,4037	0,0515	5,64 : 1	2,83	0,50
9*	30	10	0,3952	0,0501	5,52 : 1	2,80	0,49
10	100	10	0,5159	0,0505	7,28 : 1	3,60	0,50
11	100	10	0,5146	0,0726	5,00 : 1	3,60	0,71

II. Versuchsreihe. — Das Chlorcalcium bleibt constant, das Chlormagnesium ändert sich.

12*	15	10	0,3182	0,1008	2,27 : 1	2,23	1,00
13*	15	15	0,2727	0,1073	1,81 : 1	1,91	1,05
14**	15	15	0,2765	0,1099	1,80 : 1	1,93	1,08
15*	15	15	0,2762	0,0995	1,97 : 1	1,93	0,98

* In diesen Versuchen wurde vor der Trennung des Kalkes von der Magnesia die Phosphorsäure durch Eisenchlorid weggeschafft.

** Es wurde zuerst die Phosphorsäure nach der Rose'schen Methode durch Eindampfen mit Quecksilber und Salpetersäure weggeschafft und nachher der Kalk von der Magnesia getrennt.

No.	1. Versuchsflüssigkeit in C.-C.		2. Der Gehalt des Phosphorsäureniederschlages an		3. Das Verhältniss der Aeq. des Niederschlages	4. 1 Aeq. PO_5 auf Aequivalente	
	CaCl	MgCl	CaO	MgO	CaO : MgO	CaO	MgO
16	15	20	0,2642	0,1244	1,50 : 1	1,85	1,22
17	15	20	0,2594	0,1215	1,52 : 1	1,80	1,19
18	15	25	0,2449	0,1470	1,24 : 1	1,71	1,38
19	15	25	0,2392	0,1397	1,22 : 1	1,68	1,37
20*	15	30	0,1525	0,1542	0,70 : 1	1,07	1,51
21	15	100	0,0289	0,2062	0,1 : 1	0,20	2,02
22	15	100	0,0232	0,2068	0,08 : 1	0,16	2,03
	III. Versuchsreihe. — Das Verhältniss von Chlorcalcium zu Chlormagnesium bleibt constant, ihre absolute Menge ändert sich.						
23	10	10	0,2139	0,1376	1,11 : 1	1,50	1,35
24	10	10	0,2118	0,1357	1,11 : 1	1,48	1,33
25*	10	10	0,2364	0,1352	1,25 : 1	1,65	1,32
26*	15	15	0,2727	0,1073	1,81 : 1	1,91	1,05
27**	15	15	0,2765	0,1099	1,80 : 1	1,93	1,08
28*	15	15	0,2762	0,0995	1,97 : 1	1,93	0,98
29	15,6	15,6	0,3184	0,0860	2,64 : 1	2,25	0,85
30	19,5	19,5	0,3420	0,0800	3,05 : 1	2,40	0,78
31	25	25	0,3641	0,0978	2,65 : 1	2,55	0,96
32	50	50	0,4045	0,1156	2,50 : 1	2,83	1,11
33	50	50	0,4003	0,1180	2,42 : 1	2,80	1,15
34	100	100	0,4302	0,1106	2,77 : 1	3,02	1,08
35	100	100	0,4311	0,1152	2,67 : 1	3,02	1,11
	IV. Versuchsreihe. — *a*) Zu einem aus 50 C.-C. Chlormagnesium und 5 C. C. Phosphorsäure entstandenen Niederschlage wurden vom Verf. nach 24 Stunden 50 C.-C. Chlorcalcium hinzugesetzt. — *b*) Zu einem aus 50 C.-C. Chlorcalcium und 5 C.-C. Phosphorsäure entstandenen Niederschlage wurden nach 24 Stunden 50 C.-C. Chlormagnesium zugesetzt.							
a. 36	50	50	0	0,2188	0	0	2,15
37	50	50	0	0,2252	0	0	2,51
b. 38	50	50	0,5019	0,0590	—	3,52	—
39	50	50	0,5170	—	—	3,62	—
40	50	50	0,5081	0,4890	—	3,56	—
41	50	50	0,5169	0,7083	—	3,62	—

* In diesen Versuchen wurde vor der Trennung des Kalkes von der Magnesia die Phosphorsäure durch Eisenchlorid weggeschafft.

** Es wurde zuerst die Phosphorsäure nach der Rose'schen Methode durch Ein-

Um einen Ueberblick über die Verhältnisszahlen des Kalkes zur Magnesia $\left(\frac{K}{M}\right)$, wo K = CaO und M = MgO, zu verschaffen, stellt der Verf. die Zahlen von den drei ersten Tafeln in folgender Tafel mit doppeltem Eingange zusammen. In der horizontalen Linie variirt die Magnesia, in der verticalen der Kalk.

CaCl	MgCl								
	10	15	15,6	19,5	20	25	30	50	100
10	1,16	—	—	—	—	—	—	—	—
15	2,23	1,86	—	—	1,51	1,23	0,70	—	0,90
15,6	—	—	2,64	—	—	—	—	—	—
19,5	—	—	—	3,05	—	—	—	—	—
20	3,58	—	—	—	—	—	—	—	—
25	4,12	—	—	—	—	2,65	—	—	—
30	5,64	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50	—	—	—	—	—	—	—	2,50	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
100	6,14	—	—	—	—	—	—	—	2,72

Die vierte Columne obiger Tabellen zeigt zunächst das Auffallende, dass im Niederschlage oft mehr von den Basen enthalten ist, als die Phosphorsäure nach den gewöhnlichen Regeln der Stöchiometrie zu binden vermag. Es finden sich nicht selten mehr als 3 Aeq. Kalk und Magnesia auf 1 Aeq. Phosphorsäure. Directe Versuche (auf deren Einzelheiten wir verweisen) haben dem Verf. gezeigt, dass die Phosphorsäure in der That das Vermögen besitzt, mit Chlorcalcium und Chlormagnesium überbasische Verbindungen zu bilden, eine Beobachtung, die auch schon i. J. 1860 von Alex. Müller (*Journ. für prakt. Chem. Bd. 80. S. 193*) gemacht worden ist.

Bei des Verf.'s Versuchen zeigt sich die Neigung, überbasische Verbindungen zu bilden, namentlich da, wo der Kalkgehalt gegen die Magnesia vorwiegt und sich in einer bedeutenden Menge vorfindet. Die Art und Weise, in welcher die Entstehung solcher Verbindungen vor sich gehen kann, sucht der Verf. folgendermaassen zu erklären:

In der Natur kommen bekanntlich Mineralien vor, wie Wagnerit und Apatit, in denen sich neben dreibasischem phosphorsauren Kalke auch Chlor und Fluorcalcium finden. Den Chlor-Apatit hat Debray (1860) künstlich dargestellt durch Erhitzen von phosphorsaurem Kalke mit der wässrigen Lösung von Chlormetallen auf 250°. Für die eigen-

dampfen mit Quecksilber und Salpetersäure weggeschafft und nachher der Kalk --- der Magnesia getrennt.

thümliche, durch die Formel $CaCl + 3[(CaO)_3PO_5]$ oder $CaFl + 3[(CaO)_3PO_5]$ darstellbare Zusammensetzung dieses Minerals hat neuerdings Wurtz (*Leç. dephil. chim. 1864. p. 203*) mit Hülfe der in letzter Zeit durchgeführten Aenderung der Atomgewichte eine Erklärung gegeben. Nimmt man, der Avogadro'schen Regel und dem Dulong-Petit'schen Gesetze der spec. Wärme entsprechend, die Atomgewichte $\overset{''}{P} = 31$, $\overset{''}{Ca} = 40$, $\overset{''}{Mg} = 24$, $\overset{''}{O} = 16$ an, so ist zur Sättigung der dreibasischen Phosphorsäure ein At. Ca oder Mg nicht genügend, zwei aber mehr als erforderlich, da sie 4 Aeq. darstellen. Die Sättigung des vierten Aequivalents kann durch Chlor oder Fluor geschehen. Man hat also: $\left.\begin{matrix}\overset{''}{P}\overset{''}{O}\\ 2\overset{''}{Mg}\end{matrix}\right\}O_3\,Fl$ den Wagnerit, und analog, aber etwas complicirter $\left.\begin{matrix}3(\overset{''}{P}\overset{''}{O})\\ 5\overset{''}{Ca}\end{matrix}\right\}\overset{''}{O}_9\,Fl$ den Apatit.

Dem analog ist es wahrscheinlich, dass bei der Bildung des Phosphorsäureniederschlages ein Bestreben vorhanden war, Chlor enthaltende Phosphate zu bilden, dies aber durch die Affinität des Ammoniaks verhindert, und unter Bildung von Salmiak dem Niederschlage das Chlor entzogen und durch Sauerstoff aus dem dabei zerlegten Wasser ersetzt wurde.

Wahrscheinlich entstanden dadurch Verbindungen, welche sich durch Formeln, wie $\left.\begin{matrix}2(\overset{'''}{P}\overset{''}{O})\\ 4\,\overset{''}{Ca}\end{matrix}\right\}O_7$, $\left.\begin{matrix}4(\overset{'''}{P}\overset{''}{O})\\ 7\,\overset{''}{Ca}\end{matrix}\right\}O_{13}$, oder $4CaO, P_2O_5$, $7CaO, 2(P_2O_5)$ und ähnlich darstellen lassen, also überbasische Phosphate. Die Vermuthung hat wenigstens einige Wahrscheinlichkeit für sich, wenngleich noch fernere Versuche, welche dieselbe bestätigen könnten, wünschenswerth erscheinen.

Es scheinen hier indessen auch noch andere Verhältnisse, wenigstens unter Umständen, von Einfluss zu sein, wie sich aus den Versuchen IV. *b* ergiebt.

Aus der III. Versuchsreihe folgt, dass die chemische Verwandtschaft des Kalkes zur Phosphorsäure unter denselben Umständen stärker, als die der Magnesia sich erweist: es geht *ceteris paribus* mehr CaO, als MgO in den Niederschlag. Trotzdem sieht man in der IV. Versuchsreihe *a*, dass auf phosphorsaure Magnesia Chlorcalcium keine Wirkung ausübt. Wenn sich der phosphorsaure Magnesianiederschlag einmal gebildet hat, zeigt die in ihm enthaltene Phosphorsäure keine deutliche Verwandtschaft zum Kalke. In der IV. Versuchsreihe *b* findet das Gegentheil statt. Zu seit 24 Stunden gefälltem phosphorsauren Kalke wurde eine dem Chlorcalcium in der Versuchsflüssigkeit den Aequivalenten nach gleichkommende Menge von Chlormagnesium hinzugefügt. Der phosphorsaure Kalk vermochte eine fast unbeschränkte Quantität Magnesia niederzuschlagen: an eine chemische Bindung ist hier weniger zu denken, weil der Magnesiagehalt in jedem Versuche verschieden ist. Dies scheint vielmehr darauf zu beruhen, dass das Chlormagnesium bei Gegenwart von Ammoniak eine wenig stabile chemische Verbindung ist, welche nur als Doppelsalz mit Sal-

miak bestehen kann. Man kann annehmen, das Chlormagnesium wirke auf den phosphorsauren Kalk, vielleicht auch der Salmiak, der ja phosphorsauren Kalk aufzulösen vermag. In Folge dieser zusammengesetzten Kräfte entsteht wohl keine neue chemische Verbindung; indessen scheint der Salmiak das Vermögen zu verlieren, das Chlormagnesium bei Gegenwart von Ammoniak im Zusammenhange zu halten, und es schlägt sich zum Theil Magnesiahydrat nieder. Dies bemerkt man an 2 Schichten, welche sich dabei im Niederschlage bilden: die untere ist der phosphorsaure Kalk, welcher sich absetzt, bevor Magnesiahydrat entstanden ist; die erste Schicht ist schwammig und dunkler, die obere heller und anscheinend krystallinisch. Aus No. 40 und 41 sieht man, dass der grösste Theil von Chlormagnesium aus der Lösung verschwindet, denn in No. 41 wurden blos 50 Aeq. Chlormagnesium zugesetzt, und davon fielen 35 Aeq. nieder.

Der Verf. zieht nun folgende

Schlussfolgerungen aus seinen Versuchen, welche wir, da sie einen Auszug nicht füglich gestatten, ausführlich geben:

Die Betrachtung der Versuche der I. und II. Reihe lehrt, dass, wenn das Chlorcalcium in der Versuchsflüssigkeit wächst, und das Chlormagnesium constant bleibt, im Phosphorsäureniederschlage der Kalkgehalt immer grösser und der Gehalt an Magnesia immer kleiner wird, und zwar continuirlich. Das Umgekehrte findet statt, wenn das Chlorcalcium constant bleibt und das Chlormagnesium wächst; im Niederschlage wird der Kalkgehalt fast bis zum Verschwinden immer kleiner und die Magnesia wächst bis zu 11 Aeq. Der Umstand, dass 1 Mol. Phosphorsäure mehr Magnesia als 2 Aeq. bei Gegenwart von Ammoniak bindet, mag darin seinen Grund haben, dass überhaupt die Phosphorsäure bei Einfluss eines fremden Körpers und Ueberschuss von Magnesia das Vermögen besitzt, von der letzteren sogar 3 Aeq. aufzunehmen (dies geschah bei Gegenwart von Alkohol).

Bei vorwaltendem Chlorcalcium nähert sich die Zusammensetzung des Niederschlages der Formel $4MeO$ auf $1PO_5$, bei vorwaltendem Chlormagnesium der Formel $2MeO, PO_5$ * (wo Me = 1 Aeq. Metall). Im ersten Falle wird wahrscheinlich mehr und mehr von der Verbindung $\ddot{C}a_4P_2O_9$ gebildet, im zweiten mehr und mehr $NH_4\ddot{M}gPO_4$.

Aus dem Gesagten folgt:

1. Die chemische Wirkung eines Körpers ist von der Verwandtschaft und der Quantität desselben Körpers abhängig. Man kann mit Berthollet soweit gehen, dass man behauptet, die chemische Wirkung sei desto grösser, je grösser das Product aus der chemischen Verwandtschaft in die Masse des Körpers werde.

Auch zeigt sich, dass derjenige Körper, welcher eine geringere Verwandtschaft zu einem dritten besitzt, vermöge seiner grösseren Masse dasselbe leistet wie ein anderer Körper, der zu demselben dritten Körper eine grössere Verwandtschaft hat, aber in einer kleineren Masse

* Abgesehen von dem im Niederschlage vorhandenen Ammoniak, das nicht bestimmt wurde.

auftritt. Es hat sich herausgestellt, dass der Kalk eine grössere Verwandtschaft zur Phosphorsäure als die Magnesia besitzt: es geht bei gleichen Umständen mehr Kalk als Magnesia in den Phosphorsäureniederschlag hinein. Betrachtet man nun in No. 19 u. 20 die Columnen 1 u. 2, so überzeugt man sich, dass gegenüber 5 Mol. Phosphorsäure (1 Mol. $= H_3PO_4 = 98$) 15 Aeq. Chlorcalcium 1 Aeq. $= {}^1/_2$ Mol. $= {}^1/_2\ CaCl_2 = {}^{111}/_2 = 55{,}5$) soviel leisten als 25 bis 30 Aeq. Chlormagnesium (1 Aeq. $= {}^1/_2$ Mol. $= {}^1/_2\ MgCl_2 = {}^{95}/_2 = 47{,}5$) d. h. bei diesem Verhältnisse beider Basen geht gleichviel von beiden in den Niederschlag.

2. In der III. Versuchsreihe sieht man, dass, wenn die beiden Chloride stets im äquivalenten Verhältnisse zu einander bleiben, im Verhältnisse zur Phosphorsäure aber wachsen, der Kalkgehalt im Niederschlage verhältnissmässig grösser wird als der der Magnesia. Darf man dieses Resultat verallgemeinern, so kommt man zu der Behauptung, dass, wenn die Massen zweier Körper im Verhältnisse zu einem dritten, zu welchem sie beide Verwandtschaft haben, in gleicher Weise zunehmen, die chemische Wirkung desjenigen Körpers, welcher eine grössere Verwandtschaft zu einem dritten Körper als der andere besitzt, der Zunahme der Massen nicht entspricht, sondern dass sie schneller steigt, und bei dem zweiten Körper, der eine geringere Verwandtschaft zu demselben dritten besitzt, schneller fällt, als man aus den Massen erwarten sollte.

Nach den Versuchen 29—35 zu schliessen würde aber, wenn die Massen beider concurrirenden Körper eine gewisse Grenze überschritten haben, das Verhältniss derselben im Niederschlage constant werden. Es ist möglich, dass dieser Unterschied daher rührt, dass bei geringer absoluter Quantität beider Basen die Entstehung des Niederschlages in der Zusammensetzung der Flüssigkeit eine grössere Aenderung hervorruft und dass diese Aenderung schon während der Entstehung des Niederschlages auf dessen Zusammensetzung einwirkt. Dadurch würde bewirkt werden, dass die zuerst gefällten Theile des Niederschlages eine andere Zusammensetzung haben (mehr Ca enthalten) als die letzten. Um über diese Möglichkeit zu entscheiden, müsste man den zuerst und den später fallenden Theil des Niederschlages gesondert untersuchen.

Wenn man diese Sätze mit den Folgerungen, welche der Verfass. aus den Debus'schen Versuchen gezogen hat, vergleicht, so überzeugt man sich, dass sie fast ganz übereinstimmen, sie unterstützen sich gegenseitig durch die zweierlei Versuche. Die Erscheinungen, welche sich aus der IV. Versuchsreihe *a* u. *b* ergeben, sind schon besprochen. Die Versuche ergeben, dass, wenn man zu Chlormagnesium, das, mit Phosphorsäure und Ammoniak versetzt, 24 Stunden gestanden hat, Chlorcalcium hinzufügt, von dem letzteren keine Spur gebunden wird, und dass umgekehrt, wenn man zu Chlorcalcium, das, ebenfalls mit Phosphorsäure und Ammoniak versetzt, 24 Stunden gestanden hat, Chlormagnesium hinzufügte, viel Magnesia mitfiel. Diese Thatsache glaubt Verf. zu den störenden Umständen zählen zu dürfen, welche in der-

selben Weise in allen hier angeführten Analysen walten und mit der Zunahme der Massen in der Versuchsflüssigkeit sich steigern. Diese Störung hat wohl ihren Grund im Vorhandensein des Salmiaks und Ammoniaks, deren Gegenwart man nicht vermeiden konnte. Daher kommt es wohl, dass der Verf. z. B. in No. 10 u. 11 zu viel Magnesia und in No. 21 u. 22 zu wenig Kalk in den Niederschlag bekommen hat, als es alle nächstvorhergehenden Versuche, welche wegen der geringen Quantitäten der Massen den störenden Umständen weniger ausgesetzt waren, zu schliessen berechtigten. Daher kommt es vielleicht, dass in No. 29 bis 35 die Verhältnisszahlen in der Columne 3 sich gleich bleiben, statt den vorhergehenden Versuchen analog immer grösser zu werden, weil die grosse Quantität der Versuchsflüssigkeiten bei Gegenwart von Salmiak und Ammoniak zu viel Magnesia mitzufallen erlaubte.* Dies vorauszusetzen sieht sich der Verf. um so mehr veranlasst, weil er in No. 10 u. 11 in Bezug auf Magnesia u. in No. 21 u. 22 in Bezug auf Kalk nicht übereinstimmende Resultate erhalten hat, weil ferner in der III. Versuchsreihe Columne 2 in den Versuchen 23—35, in den ersten Versuchen, wo die Versuchsmassen kleiner, also die Störung geringer war, abnimmt, und weil dieselbe weiter, wo die Versuchsmassen gross genommen wurden, zu steigen anfängt. Deshalb glaubt der Verf. annehmen zu dürfen, dass in dem Falle, wo die Wirkung einer grossen Masse Chlorcalcium bei Gegenwart von Salmiak und Ammoniak vorwaltet, das Magnesiahydrat auf dieselbe Weise wie in der IV. Reihe *b*, wenn auch in viel geringerer Quantität, mitgefallen ist, und dass dort, wo eine grosse Masse Chlormagnesium vorherrscht, auf dieselbe Art wie in der IV. Reihe *a* kein Kalk mitfiel, wiewohl die Phosphorsäure ihn noch binden konnte, ebenfalls zu wenig Kalk in den Niederschlag gekommen ist. Wenn man diese störenden Umstände, welche die chemische Massenwirkung zwar nicht aufheben, aber modificiren, berücksichtigt, so kann man weiter folgern: das Chlorcalcium besitzt stets eine grössere, das Chlormagnesium stets eine kleinere chemische Wirkung auf die Phosphorsäure, als es die Berthollet'schen chemischen Massen erfordern. Daraus ergiebt sich, dass man, um eine den Quantitäten der Körper proportionale Wirkung zu erhalten, die Berthollet'sche chemische Masse, oder was dasselbe ist, die vorhandene Anzahl von Aequivalenten noch multipliciren muss mit einem Coëfficenten, welcher selbst mit der Masse variabel ist. Nach dem Vorgange von Bunsen bezeichnet der Verf. diesen Factor als Verwandtschaftscoëfficienten. Dieser Coëfficient ist bei den obigen Versuchen für Chlorcalcium grösser als 1 und für Chlormagnesium kleiner als 1. Der Verf. bezeichnet den Coëfficienten für ersteres mit $\frac{1}{x}$ und für letzte-

* Lothar Meyer, in dessen Laboratorium der Verf. seine Untersuchungen ausgeführt hat, spricht sich anmerkungsweise dahin aus, dass er zwar das Gewicht der vom Verf. angeführten Gründe keineswegs verkenne, aber doch der Ansicht sei, dass die in den Versuchen 29—35 (Tab. III) erhaltenen Zahlen dem wahren Gesetze der chemischen Massenwirkung näher kommen möchten, als die aus den Versuchen 23—28 gefolgerten. Wäre diese Ansicht richtig, so würden zwischen den „Verwandtschaftscoëfficienten" etwas andere Relationen bestehen, als die im Folgenden entwickelter

res mit z, wo x u. z kleiner als 1 sind. Nun kann man den Berthollet'schen Satz, dass die chemischen Wirkungen stets den chemischen Massen proportional sind, richtiger in Worten ausdrücken: die chemischen Wirkungen sind proportional den Producten aus den chemischen Massen in ihre Verwandtschaftschaftscoëfficienten, also $W : W_1 = M\frac{1}{x} : M_1 z$, wenn W und W_1 die chemische Wirkung, M u. M_1 die chemischen Massen und $\frac{1}{x}$ und z die Verwandtschaftscoëfficienten der letzteren bedeuten. Dieser Satz gleicht an Einfachheit dem Berthollet'schen und seine Richtigkeit dürfte kaum bestritten werden. Doch seine Anwendung ist nur dann möglich, wenn man eine Methode hat, x und z zu bestimmen.

Zu diesem Zwecke wählt der Verf. aus seinen Versuchen diejenigen heraus, bei welchen der störende Einfluss für geringer zu halten ist als sonst. Er betrachtet die Columnen 1 und 3 zuerst in der I. Versuchsreihe von No. 1—7 incl., und nachher in der II. Versuchsreihe von No. 12—18 incl., indem er aus den bei gleichen Versuchen von einander abweichenden Verhältnisszahlen in der Columne 3 Mittelzahlen nimmt.

Nach dem eben ausgesprochenem Satze:

$$M\frac{1}{x} : M_1{}^r z = W : W_1$$

erhält man

in der I. Versuchsreihe:

1. $10\frac{1}{x} : 10z = 1{,}16 : 1$ $\qquad xz = \frac{1}{1{,}16}$
2. $15\frac{1}{x_1} : 10z = 2{,}27 : 1$ $\qquad x_1 z = \frac{1{,}5}{2{,}27}$
3. $20\frac{1}{x_2} : 10z = 3{,}58 : 1$ $\qquad x_2 z = \frac{2}{3{,}58}$
4. $25\frac{1}{x_3} : 10z = 4{,}14 : 1$ $\qquad x_3 z = \frac{2{,}5}{4{,}14}$

in der II. Versuchsreihe:

5. $15\frac{1}{x_1} : 10z = 2{,}27 : 1$ $\qquad x_1 z = \frac{1{,}5}{2{,}27}$
6. $15\frac{1}{x_1} : 15z_1 = 1{,}86 : 1$ $\qquad x_1 z_1 = \frac{1}{1{,}86}$
7. $15\frac{1}{x_1} : 20z_2 = 1{,}51 : 1$ $\qquad x_1 z_2 = \frac{15}{20} \cdot \frac{1}{1{,}51}$
8. $15\frac{1}{x_1} : 25z_3 = 1{,}23 : 1$ $\qquad x_1 z_3 = \frac{15}{25} \cdot \frac{1}{1{,}23}$

Der Verf. setzt x, x_1, x_2, x_3, weil dieselben Substanzen bei einer

anderen Masse einen anderen Verwandtschaftscoëfficienten bedingen; ebenso ist es mit z, z_1, z_2, z_3. x und z sind, wie schon früher erwähnt, echte Brüche. Es fragt sich, ob es möglich ist, den höchsten Werth von x und z zu bestimmen. Die Antwort hierauf glaubt der Verf. aus der III. Versuchsreihe entnehmen zu dürfen, wenn man die schon erwähnten störenden Umstände berücksichtigt. Betrachtet man in No. 35 bis No. 23 die Columne 3, so sieht man, dass die Verhältnisszahl der Aequivalente des Kalkes und der Magnesia im Phosphorsäureniederschlage mit abnehmender chemischen Masse von 2,77 bis auf 1,11 sich verringert. Wenn man noch geringere Quantitäten als je 10 C.-C. Chlorcalcium und Chlormagnesium zu einem Versuche genommen hätte, so ist fast sicher, dass dann die Verhältnisszahl von 1,11 auf 1 fallen würde. Das bedeutet so viel, dass bei möglichst kleinen chemischen Massen die Wirkungen denselben proportional, oder, was hier dasselbe bedeutet, gleich sind, dass ferner auch die Verwandtschaftscoëfficienten einander gleich sein müssen, also $x = z = 1$, d. h. die echten Brüche x und z erreichen zugleich ihr Maximum, wenn Chlorcalcium und Chlormagnesium in gleicher, möglichst kleiner Anzahl von Aequivalenten, auf die Phosphorsäure wirken. Wenn man diesen Schluss für richtig annimmt, so muss man weiter zugeben, dass, wenn die Menge der beiden Chloride schwach in demselben gleichen Verhältnisse sich vergrössert, dann auch x und z wenig von einander verschieden sein müssen, so dass man etwa bei je 10 C.-C. Chlorcalcium und Chlormagnesium keinen grossen Fehler begeht, wenn man noch $x = z$ setzt. Sobald man dies für zulässig hält, ist dann $1 : xz = \frac{1}{1{,}16} = x^2 = z^2$ und $x = z = 0{,}928$.

Wenn man den Werth von x und z kennt, so kann man alle übrigen Werthe von x_1, x_2 .... z_1, z_2 .... berechnen, also

in der I. Versuchsreihe:

1. $x\,z = \frac{1}{1{,}16} = x^2 = z^2$ $\qquad x = z = 0{,}928$
2. $x_1 z = \frac{1{,}5}{2{,}27}$ $\qquad x_1 = 0{,}712$
3. $x_2 z = \frac{2}{3{,}38}$ $\qquad x_2 = 0{,}602$
4. $x_3 z = \frac{2{,}5}{4{,}14}$ $\qquad x_3 = 0{,}650$

in der II. Versuchsreihe:

5. $x_1 z = \frac{1{,}5}{2{,}27}$ $\qquad z = 0{,}928$
6. $x_1 z_1 = \frac{1}{1{,}86}$ $\qquad z_1 = 0{,}742$

7. $x_1 z_2 = \frac{15}{20} \cdot \frac{1}{1{,}51}$ $\qquad z_2 = 0{,}685$

8. $x_1 z_3 = \frac{15}{20} \cdot \frac{1}{1{,}23}$ $\qquad z_3 = 0{,}673$

Dieselbe Berechnungsweise der Verwandtschaftscoëfficienten kann man für diesen Fall in einer allgemeinen Formel darstellen. Man kann statt je 10 C.-C. Chlorcalcium und Chlormagnesium eine möglichst kleine Anzahl von Aequivalenten, etwa A Aeq. von jedem Salze nehmen, so dass ihre Verwandtschaftscoëfficienten gleich gesetzt werden können, also dass $\frac{1}{x} = z$. Dann erhält man eine Gleichung wie früher:

$$A\frac{1}{x} : Az = \alpha : 1$$

wo α das Verhältniss der Aequivalente im Niederschlage bedeutet. Aus der Gleichung folgt:

$$xz = \frac{1}{\alpha};$$

da beide A von solcher Beschaffenheit angenommen wurden, dass $x = z$ ohne einen grossen Fehler gesetzt werden kann, so ist:

$$x = z = \sqrt{\frac{1}{\alpha}} \qquad (1)$$

Ferner setzen wir anstatt A Aeq. Chlorcalcium etwa B Aeq., so entsteht ein anderer Verwandtschaftscoëfficient (x_1) und eine andere Verhältnisszahl (β). Dann wird sich verhalten:

$$B\frac{1}{x_1} : Az = \beta : 1; \text{ also: } x_1 z = \frac{B}{A.\beta} \text{ oder:}$$

$$x_1 = \frac{B}{A.\beta.z}; \text{ und da } z = \sqrt{\frac{1}{\alpha}} \text{ nach (1)}$$

so ist

$$x_1 = \frac{B}{A.\beta\sqrt{\frac{1}{\alpha}}} \qquad (2)$$

Zuletzt, wenn wir statt A Aeq. etwa C Aeq. Chlormagnesium zusammen mit A Aeq. Chlorcalcium auf eine und dieselbe Menge Phosphorsäure wirken lassen, so wird der Verwandtschaftscoëfficient z_1 und die Verhältnisszahl γ sein. Die Gleichung wird den früheren ganz analog sein, also:

$$A\frac{1}{x} : Cz_1 = \gamma : 1; \; xz_1 = \frac{A}{C\gamma}; \text{ folglich: } z_1 = \frac{A}{C\gamma x}; \text{ und da nach (1)}$$

$$x = \sqrt{\frac{1}{\alpha}},$$

so ist

$$z_1 = \frac{A}{C\gamma\sqrt{\frac{1}{\alpha}}} \qquad (3)$$

So kann man x_1, z_1 nach (1), (2), (3) bestimmen, wenn man die Versuchsmassen A, B, C als bekannt annimmt, und α, β, γ durch Analyse findet.

Da es hiernach möglich ist, die Verwandtschaftscoëfficienten zu berechnen, so ist zu untersuchen, ob nicht eine Abhängigkeit derselben von einander sich ableiten lässt. Der Verf. stellt deshalb die Verwandtschaftscoëfficienten der beiden Basen neben einander wie folgt:

		$\left(\frac{1}{x}\right)$*		(z)*
a.	Coëffic. für 10 C.-C. CaCl.	$\frac{1}{0{,}928}$	für 10 C.-C. MgCl	0,928
b.	- - 15 - -	$\frac{1}{0{,}712}$	- 15 - -	0,742
c.	- - 20 - -	$\frac{1}{0{,}602}$	- 20 - -	0,685
d.	- - 25 - -	$\frac{1}{0{,}650}$	- 25 - -	0,673

Aus diesen Zahlen kann man schliessen, dass, wenn die Quantitäten der Körper zunehmen, die echten Brüche (x) und (z) zugleich abnehmen, und dass dies in einer continuirlichen Reihe geschehe. Die Abweichungen, dass in *d.* der Coëfficient für 25 C.-C. Chlorcalcium $^1/_{0{,}650}$ grösser als der nächstvorhergehende, und 0,673 für 25 C.-C. Chlormagnesium dem vorhergehenden fast gleich ist, können von den Arbeitsfehlern und den Störungen, welche bei 25 C.-C. Chlorcalcium und 25 C.-C. Chlormagnesium schon bedeutender werden, herrühren.

Wenn man die Zahlen in *b.* 0,712 mit 0,742, in *c.* 0,602 mit 0,685, in *d.* 0,650 mit 0,673 mit einander vergleicht, so sieht man, dass sie nicht bedeutend verschieden sind, so dass man geneigt sein kann, zu behaupten, dass, um wie viel Mal ein Körper in Folge der Vergrösserung der Massen an der chemischen Wirkung zugenommen hat, um so viel Mal der andere bei gleicher Vergrösserung der Massen abgenommen hat; d. h. bei gleichem Wachsthume der chemischen Massen tritt derselbe Verwandtschaftscoëfficient in einem Falle reciprok als Factor, in dem anderen geradezu als Factor auf. Dies erscheint um so wahrscheinlicher, als man in der III. Versuchsreihe die Verwandtschaftscoëfficienten gleich annimmt, berechnet und mit den für dieselben Massen gefundenen vergleicht. Verf. wendet sich an die III. Versuchsreihe und nimmt (x) = (z) an. Man erhält also:

No. 26. 15 $\left(\frac{1}{x}\right)$: 15 (z) = 1,86 : 1 (x) = (z) = $\sqrt{\frac{1}{1{,}86}}$ = 0,733

No. 29. 15,6 $\left(\frac{1}{x}\right)$: 15,6 (z) = 2,64 : 1 (x) = (z) = $\sqrt{\frac{1}{2{,}64}}$ = 0,616

* Der Verf. setzt $\left(\frac{1}{x}\right)$ und (z) in Klammern, zum Zeichen, dass sie variabel, also eigentlich Functionen $f\left(\frac{1}{x}\right)$ und f(z) der variablen Massen sind.

No. 30. $19{,}5\left(\frac{1}{x}\right) : 19{,}5(z) = 3{,}05 : 1 \quad (x) = (z) = \sqrt{\frac{1}{3{,}05}} = 0{,}573$

No. 31. $25 \left(\frac{1}{x}\right) : 25 \quad (z) = 2{,}657 : 1 \quad (x) = (z) = \sqrt{\frac{1}{2{,}657}} = 0{,}613$

Der Unterschied zwischen No. 26 und No. 29, also zwischen 0,733 und 0,616 kann von Beobachtungsfehlern herrühren, was um so wahrscheinlicher ist, weil die beiden Versuche nach verschiedenen Methoden ausgeführt wurden. Ferner scheint in No. 31 0,613 grösser, als in No. 30 0,573. Dies führt den Verf. auf die besprochenen Gründe über die Störung zurück.

Der grösseren Uebersicht wegen werden hier die gefundenen und die in Folge der Annahme berechneten Verwandtschaftscoëfficienten nebeneinander zusammengestellt. Also:

	$\left(\frac{1}{x}\right)$ gef.	$\left(\frac{1}{x}\right)$ ber.	(z) gef.	(z) ber.
a. für 10 C.-C. CaCl u. 10 C.-C. MgCl	$\frac{1}{0{,}928}$	$\frac{1}{0{,}928}$	0,928	0,928
b. - 15 - - - 15 - -	$\frac{1}{0{,}712}$	$\frac{1}{0{,}733}$	0,742	0,733
b_1 - 15,6 - - - 15,6 - -	—	$\frac{1}{0{,}616}$	—	0,616
b_2 - 19,5 - - - 19,5 - -	—	$\frac{1}{0{,}573}$	—	0,573
c. - 20 - - - 20 - -	$\frac{1}{0{,}602}$	—	0,685	—
d. - 25 - - - 25 - -	$\frac{1}{0{,}650}$	$\frac{1}{0{,}613}$	0,673	0,613

Wenn man hier von der mathematischen Genauigkeit wegen der Störungs- und Arbeitsfehler absieht, so kann man die gefundenen und die berechneten Verwandtschaftscoëfficienten für ein und dieselbe chemische Masse für identisch betrachten. Das würde bedeuten, dass gleiche Massen von Chlorcalcium und Chlormagnesium stets gleiche, aber im entgegengesetzten Sinne wirkende Verwandtschaftscoëfficienten besitzen.

Wenn sich dies durch anderweitige Versuche als richtig erweisen wird, so wird man behaupten können, dass gleiche chemische Massen von ungleichen chemischen Wirkungen auf einen und denselben anderen Körper stets gleiche, aber im entgegengesetzten Sinne wirkende Verwandtschaftscoëfficienten haben. Dadurch würde die Bestimmung der Verwandtschaftsverhältnisse der Körper erheblich einfacher werden.

(*Annal. d. Chem. und Pharm. 4. Supplementbd. S. 226. Mai 1866.*)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe von RUDOLPH FITTIG. Die früher ausgesprochene Erwartung des Verf., dass durch nochmalige Einführung des Methyl's in das Xylol ein mit dem Cumol im Steinkohlentheeröle identischer Kohlenwasserstoff entstehen müsse (vergl *Centralbl. 1866. S. 92)*, findet in der vorliegenden Arbeit ihre Bestätigung. Die Darstellung geschah auf dieselbe Weise wie die der früher beschriebenen Verbindungen mittelst Monobromxylol und Iodmethyl. Den Siedepunkt des reinen Bromxylols fand ERNST, der auf FITTIG's Veranlassung diese Arbeit unternahm, zu 203—204°, abweichend also von WAHLFORSS, der 212° angiebt. *(Centralbl. 1865. S. 103).*

Das *Methyl-Xylol* C_9H_{12} oder $C_6H_4(CH_3)_2$ siedet constant bei 165—166°. Mit Brom erhält man eine bei 73° schmelzende Verbindung, die aus Alkohol in grossen farblosen Blättern krystallisirt und in jeder Hinsicht mit dem von BEILSTEIN und KÖGLER dargestellten Bromcumol identisch ist. Als besonders charakteristisch geben diese beiden Chemiker an, dass der sulphocumolsaure Baryt bei 100° 1 Atom Krystallwasser zurückhält. Das aus dem Methyl-Xylol dargestellte Barytsalz, welches im Aeusseren und in seinem Löslichkeitsverhältnisse vollständig jenem Salze gleicht, verlor ebenfalls erst zwischen 150 und 180° ein Atom Krystallwasser.

Aethyl-Xylol erhielt man mittelst Bromxylol und Bromäthyl als constant bei 183—184° siedende Flüssigkeit, die bei 20° das sp. Gew. 0,8733 besitzt. Die Formel ist $C_{10}H_{14} = C_6H_3(CH_3)_2(C_2H_5)$. Mit conc. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure erhält man daraus eine in Nadeln krystallisirende bei 119° schmelzende Trinitroverbindung. Ebenso entstehen Verbindungen mit Brom, die meist ölförmig sind. Erst bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Brom erhält man eine kleine Menge einer festen krystallisirten Verbindung. — Das Barytsalz der Aethyl-Xylolschwefelsäure ist in Wasser sehr leicht löslich und deshalb schwer in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten.

Bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure bildet sich eine der Terephtalsäure sehr ähnliche Säure, die sich aber von derselben durch ihre verhältnissmässig grosse Löslichkeit in Alkohol unterscheidet. Daneben bildet sich auffälliger Weise eine nicht unbeträchtliche Menge von Essigsäure. *(Zeitschr. f. Chemie. Neue Folge. Bd. 1. Heft 18. S. 572.)*

Ueber die Entstehung der Unterschwefelsäure von B. RATHKE. Vor Kurzem *(Centralbl. 1865. S. 14)* wurde über eine neue Bildungsweise der Unterschwefelsäure berichtet, welche jetzt aufzuklären dem Verf. gelungen ist. Es spaltet sich nämlich das von dem Verf. dargestellte selentrithionsaure Kali KaO,S_3SeO_5 (vergl. *Centralbl. 1865. S. 737)* bei freiwilligen Zersetzungen, so bei dem Versuch das reine Salz aus kaltem Wasser umzukrystallisiren, zum Theil in Selen und unterschwefelsaures Kali, während ein anderer, meistens der grössere Theil des Salzes, in Selen, schwefelsaures Kali und schweflige Säure zerfällt. Doch hängt die Bildung des unterschwefelsauren Kalis von zufälligen Umständen ab (wahrscheinlich z. B. von der Temperatur, denn während es häufig in grosser Menge auftritt, wird ein andermal gar nichts davon erhalten. Wenn die Lösung des selentrithionsauren Kalis unter der Glocke über Schwefelsäure concentrirt wurde, so dass die bei der Zersetzung sich bildende schweflige Säure nicht frei entweichen konnte, so wurde nur schwefelsaures Kali erhalten. *(Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 97. Hft. 1. S. 56. 1866.)*

Ueber Krystallisation von Schwefel, von WETHERILL. Ein Liter 94 p. C. Alkohol, der erst mit Ammoniak, dann mit Schwefelwasserstoff gesättigt worden war und dann ungefähr 9 Monate lang in einem nicht dicht verschlossenen Gefässe der Ruhe überlassen worden war, hatte nach dieser Zeit eine Menge weisser etwas perlmutterglänzender Krystalle abgesetzt, während die Lösung tief braunroth geworden war. Die Krystalle wurden abfiltrirt mit etwas Alkohol ausgewaschen, den man zu dem dunkel gefärbten Filtrat hinzugab, und erwiesen sich bei der Untersuchung als unterschwefligsaures Ammoniak. In dem Filtrat begann am folgenden Tage eine sehr schöne Krystallisation von prismatischem Schwefel und dauerte mehrere Tage lang fort, wobei die Flüssigkeit nach und nach ihre Farbe verlor und von oben nach unten fortschreitend hell wurde. Oktaëdrische Krystalle wurden zunächst

nicht beobachtet. Nach einigen Tagen hatten jedoch die prismatischen Krystalle ihre Durchsichtigkeit verloren, es zeigten sich Risse und zugleich bildeten sich auf den so veränderten prismatischen Krystallen kleine rhombische Oktaëder, während in anderen Theilen der Flüssigkeit die Ausscheidung neuer prismatischer Krystalle noch weiter ging. Die erwähnte Veränderung in dem Aeusseren der prismatischen Krystalle bezeichnet jedenfalls den Uebergang des α Schwefels in den oktaëdrischen β Schwefel, welcher letzterer den in seiner Nachbarschaft sich ausscheidenden Schwefels gleichfalls in der oktaëdrischen Form zu krystallisiren zwingt, daher die oktaëdrischen Krystalle auf den veränderten prismatischen, während in anderen Theilen der Lösung, wo dieser Einfluss sich nicht geltend machen konnte, die prismatische Form sich bildete.

Der Verf. schliesst aus diesen Beobachtungen, dass Schwefel in Verbindung mit Wasserstoff, oder mit Ammonium, als β Schwefel existirt, da es unwahrscheinlich ist anzunehmen, dass er, einmal als α Schwefel vorhanden, diese constantere Modification verlassen sollte, um in die weniger stabile β Form überzugehen. *(Silliman Americ. Jour. 2. Ser. Vol. 40 p. 338. November 1865.)*

Ueber die Assimilation stickstoffhaltiger Körper von complicirter Zusammensetzung durch die Pflanze, von S. W. Johnson. Als Boden zu seinen Vegetationsversuchen benutzte der Verf. für jeden Versuch 700 Grm. geglühten und gewaschenen Granit-Sand, der mit 0,25 Grm. schwefelsaurem Kalk, 2 Grm. Heuasche und mit 2,75 Grm. Knochenasche versetzt wurde. Hierein wurden Anfangs Juli Maiskörner gelegt, die alle gleichmässig mit destillirtem Wasser, das unbestimmbare Spuren von Ammoniak enthielt, bewässert wurden, und die sich bald gesund entwickelten. Am 28. Juli fügte der Verf. dem Versuch 1) 0,420 Grm. Harnsäure zu, dem Versuch 2) 0,358 Grm. Hippursäure, ferner am 26. August nochmals 0,358 Gr., am 16. September 0,716 Grm. und am 3. October nochmals 0,358 Grm. Hippursäure, so dass die Pflanze dieses Versuches im Ganzen 1,790 Grm. Hippursäure erhielt. Die dritte Versuchspflanze erhielt am 28. Juli 0,0822 Grm. salzsaures Guanin und fernerhin an denselben Tagen wie Versuchspflanze 2 noch 0,0822, 0,1644 und 0,0822 Grm. desselben Salzes. Die vierte Versuchspflanze endlich blieb ohne Zusatz einer stickstoffhaltigen Substanz.

Letztere hatte am 8. November eine Höhe 7 Zoll erreicht und ihre Blätter, besonders die älteren, zeigten ein krankhaftes Aussehen. Die Pflanze, die Harnsäure erhalten hatte, war die best entwickelte, 14 Zoll hoch, mit Ansatz zur Blüthe. Die beiden letzten, die Hippursäure und Guanin erhalten hatten, waren 12 Zoll hoch, besassen jedoch ein weniger gesundes Aussehen. Die Gewichtszunahme der Pflanzen (bei 212° F. getrocknet) betrug 0,0291 Grm. bei derjenigen, die keinen Stickstoff erhalten hatte; 1,7745 Grm. bei der, welche Harnsäure; 0,8397 Grm. bei der, welche Hippursäure; und 0,8122 Grm. bei der, welche salzsaures Guanin erhalten hatte. *(Silliman Americ. Journal. 2. Ser. Vol. 41. p. 27. January 1866.)*

Ueber die chlorirten Methyläther, von A. Butlerow. Durch die Reaction von Zinkäthyl auf Monochloräthyläther $C_4H_9Cl_2O$ haben Lieben und Bauer *(Centralbl. 1863. S. 245 u. folg.)* einen mit dem Aether des Butyl- oder Pseudobutylalkohols gleich zusammengesetzten Körper $C_8H_{18}O$ erhalten. Von theoretischen Betrachtungen ausgehend, erschien es dem Verf. wichtig, um einen genaueren Einblick in diese Reaction zu gewinnen, den entsprechenden Monochloräthyläther $C_2H_4Cl_2O$ derselben Reaction zu unterwerfen. Indess sind seine Versuche, diesen Aether in etwas erheblicherer Menge und in reinem Zustande darzustellen, vorderhand gescheitert. Er erhielt nämlich nach Regnault's Verfahren trotz aller Vorsichtsmaassregeln kein constantes Product. Zwar ergab eine Chlorbestimmung des bei 105° übergehenden Theils des Reactionsproductes genau den der Formel $C_2H_4Cl_2O$ entsprechenden Werth, indess war diese Fraction nur ganz unbedeutend, und es bleibt daher die Erforschung der Bedingungen, unter denen der in Rede stehende Aether in reinem Zustande entsteht, weiteren Versuchen vorbehalten. *(Bull. de la Soc. Chim. p. 33. Janv. 1866.)*

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 31. Neue Folge. 11. Jahrg. 28. Juli 1866.

Inhalt. Ueber die Grösse der Luftmoleküle, von J. Loschmitt. — Ueber einige Derivate der Formobenzoësäure, von A. Naquet und W. Louguinine. — Ueber die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumäthyl, von J. G. Wanklyn. — Ueber die Leinölsäure, von Dr. Otto Süssenguth. — Cyanin, das empfindlichste Reagens auf Säuren und alkalische Basen, von Schönbein. — Ueber die Schädlichkeit der Nitroglycerinsäure, von B. Schuchardt.

Ueber die Grösse der Luftmoleküle,

von J. Loschmitt.

Von jeher war man darüber einig, dass in den Gasen die Moleküle durch Distanzen von einander getrennt seien, gegen deren Grösse man den Durchmesser derselben in den meisten Fällen als verschwindend klein annehmen dürfe. Die Moleküle selbst liess man als in fortwährender Bewegung begriffen und die Geschwindigkeit dieser Bewegung von der Temperatur beherrscht sein. Ueber die Art der Bewegung sind in neuerer Zeit von Herapath und von Krönig (*Ctrlbl. 1856. S. 725*) bestimmte Ansichten aufgestellt worden, welche durch die Arbeiten von Clausius, Maxwell, Rankine etc. weiter ausgebildet wurden. Hiernach bewegt sich das Gasmolekül in gerader Richtung fort, ohne von einem anderen eher Notiz zu nehmen, bis es so zu sagen von ungefähr damit zusammentrifft; dann erfolgt ein Rückprall ganz nach den Gesetzen vollkommen elastischer Kugeln. Diese Theorie hat sehr präcise und einleuchtende Erklärungen der wichtigsten Erscheinungen bei den Gasen geliefert und auch die numerische Bestimmung wichtiger Constanten ermöglicht. (Mittlere Geschwindigkeit der Moleküle für verschiedene Gase bei verschiedenen Temperaturen, Verhalten der gesammten lebendigen Kraft eines Gases zu der jener Geschwindigkeit entsprechenden durch Clausius, mittlere Weglänge der Luftmoleküle durch Maxwell und O. E. Meyer.)

Die vorliegende Untersuchung des Verf. hat den Zweck, die Grösse des Durchmessers der Luftmoleküle zu bestimmen.

Bezeichnet man mit N die Anzahl der in der Volumeneinheit enthaltenen Luftmoleküle, mit l den Weg, den je ein solches Molekül zwischen 2 auf einander folgenden Zusammenstössen durchläuft und s den Durchmesser des Moleküls, so hat man nach einer von MAXWELL aufgestellten und von CLAUSIUS etwas modificirten Gleichung:

$$1 = \frac{4}{3} N \pi l s^2 \qquad (1)$$

Diese transformirt der Verf. in:

$$\frac{1}{N} = 5^1/_3 . \frac{\pi l s^2}{4} \qquad (2)$$

Die linke Seite dieser Gleichung ist derjenige Theil der Raumeinheit, welcher auf 1 Molekül kommt, denn nach der jetzt allgemein angenommenen Ansicht sind in der Raumeinheit bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke von allen gasförmigen Körpern gleichviel Moleküle enthalten und N bezeichnet nach Obigen die Anzahl dieser Moleküle. Dieser Raum $\frac{1}{N}$ ist das moleculare Gasvolumen. — Die rechte Seite der Gleichung enthält den Factor $\frac{\pi l s^2}{4}$. Dieser drückt den Raum eines Cylinders aus, welcher zur Basis den centralen Durchschnitt eines Gasmoleküls $\left(\frac{\pi s^2}{4}\right)$ und zur Höhe die mittlere Weglänge desselben (l) hat, repräsentirt demnach die Summe aller Raumtheilchen, welche das Molekül, während es den mittleren Weg durchläuft, successive einnimmt. Der Verf. bezeichnet diesen Ausdruck als das moleculare Wegvolumen.

Die Gleichung (2) sagt demnach aus:

Das moleculare Gasvolumen ist $5^1/_3$ Mal grösser als das moleculare Wegvolumen.

Ueberdies ist auch das letztere für alle Gase gleich gross.

Der Gleichung (1) lässt sich aber noch eine andere Gestalt geben. Das Volumen eines Gasmolek. vom Durchmesser s ist $= \frac{\pi s^3}{6}$. Da nun 1 das Volumen ist, welches N solcher Moleküle in Gasform einnehmen, so ist $\frac{N \pi s^3}{6}$ derjenige Theil der Raumeinheit, welchen die N Moleküle, ruhend gedacht, mit ihrer Masse wirklich ausfüllen. Bezeichnet man nun das Verhältniss von $\frac{N \pi s^3}{6}$ mit ε, so nimmt (1) die Form an:

$$s = 8 \varepsilon l \qquad (3)$$

Den Ausdruck ε nennt der Verf. den Condensationscoëfficenten des Gases. Die Gleichung (3) besagt demnach:

Der Durchmesser der Moleküle eines Gases ist gleich der achtfachen mittleren Weglänge multiplicirt mit dem Condensationscoëfficienten.

Hiernach ist es möglich, den Durchmesser s zu bestimmen, wenn man ε und l kennt. Letztere Grösse, die mittlere Weglänge ist nun für die Luft annähernd bestimmt (s. w. u.), erstere, der Condensationscoëfficient, lässt sich auf Grund folgender Betrachtungen für condensirbare Gase finden.

Die tropfbar flüssigen und die festen Körper unterscheiden sich von den Gasen dadurch, dass bei ihnen die Moleküle so nahe an einander gerückt sind, dass sich die Sphären der Abstossung zweier nächsten einander berühren. Während aber in den Flüssigkeiten die Moleküle in fortwährender Rotation begriffen sind, und sich zugleich, obwohl verhältnissmässig langsam, zwischen einander durchdrängen, sind dieselben in einem festen Körper an bestimmten Orten und in bestimmten Lagen festgehalten. Sie vermögen, im stabilen Gleichgewichte stehend, blos um eine fixe Lage zu oscilliren.

Aber selbst unter der vereinfachenden Voraussetzung einer sphärischen Gestalt der Moleküle muss der Raum, welchen eine bestimmte Anzahl derselben als Flüssigkeit einnimmt, gegenüber dem, den sie in Gasform beanspruchten, merklich grösser sein als der ideale Condensationscoëfficient angiebt; denn die Moleküle der Flüssigkeit lassen nothwendig kleine Räume zwischen sich unausgefüllt, was bei der Bestimmung des Condensationscoëfficienten nicht in Betracht gezogen ward. Ueberdies können diese Zwischenräume je nach der Art der Schichtung der Flüssigkeitsmoleküle erheblich verschieden sein. Die sphärischen Moleküle nehmen in gedrängtester Lagerung einen nur wenig grösseren Raum ein, als der Condensationscoëfficient anzeigt — wie 1 : 1,17 — während bei der lockersten Schichtung die Differenz sehr bedeutend wird — wie 1 : 1,91. — Man könnte geneigt sein, dieses Intervall zur Erklärung der Ausdehnung durch die Wärme zu benutzen und das Minimum in den Punkt der grössten Dichte zu verlegen, das Maximum hingegen dort anzunehmen, wo eine eingeschlossene Flüssigkeit bei hoher Temperatur unter rascher Ausdehnung ein Volumen annimmt, welches sie beim plötzlichen Uebergang in die Gasform beibehält. Bei nicht sphärischen Molekülen würden die Extreme der Schichtung offenbar noch weiter auseinanderliegende Dichten erwarten lassen. Diese Betrachtung würde die Benutzung der beobachteten Condensationsverhältnisse sehr misslich machen, wenn es sich eben nicht blos um Annäherungswerthe handeln würde, und wenn nicht auch die übrigen Fundamente in der Voraussetzung der Kugelgestalt der Moleküle, in der festgezogenen Abstossungssphäre etc. bereits Nothbehelfe in sich aufgenommen hätten.

Hier aber, wo es sich blos um die Frage handelt, in welche Grössenclasse der Durchmesser eines Moleküls gehört, ist das factisch beobachtete Condensationsverhältniss vollkommen ausreichend.

Was dagegen die Voraussetzung betrifft, dass zwischen 2 Molekülen, welche sich in einer Flüssigkeit berühren, derselbe Centralabstand

bestehe, wie beim Zusammenstosse zweier Moleküle derselben Art im Dampfe, so hat sie alle Wahrscheinlichkeit für sich. Denn einmal spricht die geringe Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeit, selbst enormen Druckkräften gegenüber, dagegen, dass die lebendige Kraft, welche in der Gasform zwei Moleküle gegen einander treibt, selbe näher an einander zu bringen vermögen sollte. Ebenso auch die Erscheinungen an der starren Aggregationsform, bei welcher namentlich die Dichte nicht erheblich abweicht von derjenigen der flüssigen Form. Es kann also der Durchmesser der Moleküle im Gase nicht wohl geringer sein als in der Flüssigkeit. Er kann aber auch nicht füglich bedeutend grösser sein, da die Erscheinungen zu der Annahme nöthigen, dass das Intervall zwischen dem Beginne der Abstossung zweier Moleküle und jenem Punkte, wo sie alle gewöhnlichen Kräfte an Intensität überschreitet, überhaupt verschwindend klein sei. Die Unterschiede endlich in der Dichte einer Flüssigkeit, welche durch Temperaturveränderungen herbeigeführt werden, liegen innerhalb der Grenzen, welche eine mehr oder minder dichte Schichtung der Moleküle zu bewirken vermag.

Wenn man die Temperatur 0 zu Grunde legt, geben die Condensationscoëfficienten: Für Wasser 0,00081, für Stickoxydul 0,00154, für Untersalpetersäure 0,00143, für Ammoniak 0,00102 u. für Kohlensäure 0,00204.

Für die Luft, welche nicht condensirbar ist, kann leider das Condensationsverhältniss nicht direct gefunden werden, und sie ist, wie schon oben gesagt, gerade der einzige Körper, für welchen die mittlere Weglänge mit einiger Sicherheit bekannt ist. Glücklicher Weise hat Kopp *(Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. 92. p. 1; Bd. 94. p. 257; B. 95. p. 307; Bd. 96. p. 2, 330; Bd. 128. p. 139.)* den Weg gezeigt, welcher uns von der chemischen Formel einer Substanz zur Kenntniss ihrer Dichte im flüssigen Zustande führt. Im Sinne der oben angedeuteten Hypothese über die Constitution der Flüssigkeiten liegt es, dass jedes Atom in denselben einen unveränderlichen sphärischen Raum einnehmen müsse. Diese Constanz in der Raumerfüllung Seitens der Atome wird aber durch die entstehenden Zwischenräume gestört und, so zu sagen, verdeckt.

Denkt man sich nun die leeren Zwischenräume auf die einzelnen constituirenden Atome vertheilt, so wird man in den Stand gesetzt, aus den beobachteten Dichten einiger schicklich gewählten Verbindungen für die chemischen Elemente Volumenzahlen abzuleiten, welche, in die Formel einer Flüssigkeit statt der chemischen Zeichen gesetzt, das specifische Volumen derselben geben — vorausgesetzt nämlich, dass die Dichte der Molecularschichtung bei allen Flüssigkeiten wenigstens nahebei die gleiche ist. Dies ist aber im Allgemeinen keineswegs zu erwarten, da dieselbe offenbar von der Structur des Moleküls abhängt, nicht minder auch von der Temperatur und zwar für verschiedene Flüssigkeiten nach verschiedener Weise.

Man wird daher nur soviel erwarten dürfen, dass das für eine Sub- berechnete spec. Volumen bei irgend einer nicht näher bestimm-

baren Temperatur mit der Beobachtung übereinstimmen werde, und dass für Substanzen von ähnlichem chemischen Charakter sich auch eine gewisse Analogie in diesen Temperaturen manifestiren dürfte. Nach der wichtigen Entdeckung von Kopp tritt nun eine solche Uebereinstimmung klar hervor, wenn man für alle Flüssigkeiten solche Temperaturen wählt, bei welchen ihre Dämpfe die gleiche Spannkraft besitzen — wie es namentlich bei den Siedepunkten der Fall ist. Es lässt sich nicht läugnen, dass in einer Reihe von Flüssigkeiten, welche soweit erhitzt sind, dass in jeder die Dämpfe gerade den Druck einer Atmosphäre zu überwinden im Stande sind, eine gewisse Gleichartigkeit der Schichtung schon von vorn herein zu erwarten stand, wenigstens in so lange, als die chemische Constitution derselben nicht zu verschiedenartig war.

In der beigefügten Tabelle sind die specifischen Volumina ziemlich aller jener Flüssigkeiten zusammengestellt, für welche Beobachtungen vorliegen, und welche blos Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenstoff, Schwefel, Chlor, Iod und Brom enthalten. Mit wenigen Ausnahmen sind sie sämmtlich den Arbeiten von H. Kopp entnommen.

Die erste Columne enthält den Namen der Substanz, die zweite ihre chemische Formel, die dritte das spec. Volum bei 0, die vierte dasselbe beim Siedepunkt — beide aus den Beobachtungen abgeleitet. In der fünften sind die spec. Volumina für den Siedepunkt nach der Annahme von Kopp berechnet, in der sechsten dieselben auf Grundlagen, welche der oben angedeuteten Anschauungsweise conform gewählt wurden. Und zwar ist in ihr angenommen: $O = 11$, $H = 3{,}5$, $N = 13$, $C = 14$, $S = 26$, $Cl = 22{,}8$, $Br = 32{,}1$, $I = 43$. Ueber die Zahlen der 7. Columne weiter unten.

Specifisches Volumen.

		Beobachtet		Berechnet		
		b. 0-Punkt	beim Siedepunkt	Kopp	Loschmitt	
Wasser	H_2O	18	18,8	18,8	18	18,6
Aethyl-Butyl	C_6H_{14}	122,6	139	143	133	137,2
Aethyl-Amyl	C_7H_{16}	141,4	162	165	154	158,8
Dibutyl	C_8H_{18}	159,7	184,5—186,8	187	175	180,4
Holzgeist	CH_4O	39,12	41,9— 42,2	40,8	39	40,2
Weingeist	C_2H_6O	56,8	61,8— 62,5	62,8	60	61,8
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	106,6	123,6—124,4	128,8	123	126,6
Aether	$C_4H_{10}O$	100,5	105,6—106,4	106,8	102	105
Aethylenoxyd	C_2H_4O	49,1	52	51,8	53	54,2
Aldehyd	C_2H_4O	54,5	56 — 56,9	56,2	53	54,2
Valeraldehyd	$C_5H_{10}O$	104,75	117,3—120,3	122,2	116	119
Aceton	C_3H_6O	71,2	77,3— 77,6	78,2	74	75,8
Ameisensäure	CH_2O_2	37,6	40,9— 41,8	42	43	42,6

		Beobachtet		Berechnet		
		b. 0-Punkt	beim Siedepunkt	Kopp	Loschmitt	
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	55,6	63,5— 63,8	64	64	64,2
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	72,8	85,4	86	85	85,8
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	89	106,7—107,8	108	106	109,4
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	106,7	130,2—131,2	130	127	129
Ameisens. Methyl	$C_2H_4O_2$	60	63,4	64	64	64,2
- Aethyl	$C_3H_6O_2$	78,3	84,9— 85,7	86	85	85,8
- Amyl	$C_6H_{12}O_2$		149,4—150,2	152	148	150,6
Essigs. Methyl	$C_3H_6O_2$	77,4	83,7— 85,8	86	85	85,8
- Aethyl	$C_4H_8O_2$	96,7	107,4—107,8	108	106	107,4
- Butyl	$C_6H_{12}O_2$		149,3	152	148	150,6
- Amyl	$C_7H_{14}O_2$	148,2	173,3—175,5	174	169	172,2
Propions. Aethyl	$C_5H_{10}O_2$	110,5	125,8	130	127	129
Butters. Methyl	$C_5H_{10}O_2$	110,8	126,3—127,3	130	127	129
- Aethyl	$C_6H_{12}O_2$	128,3	149,1—149,4	152	148	150,2
Valerians. Methyl	$C_6H_{12}O_2$	128,7	148,7—149,6	152	148	150,2
- Aethyl	$C_7H_{14}O_2$		173,5	174	169	172,2
- Amyl	$C_{10}H_{20}O_2$	194,4	244,1	240	232	237
Essigs.-Anhydrid	$C_4H_6O_3$	93	109,9	109,2	110	109,8
Kohlens. Aethyl	$C_5H_{10}O_3$	118	138,8—139,4	137,8	138	139
Oxals. Methyl	$C_4H_6O_4$	102 b. 50°	116,3	117	121	119,8
- Aethyl	$C_6H_{10}O_4$	132,5	166,8—167,1	161	163	164
Bernsteins. Aethyl	$C_8H_{14}O_4$	162,3	209	205	205	207,2
Benzol	C_6H_6	86,8	96,0— 99,7	99	93	
Cymol	$C_{10}H_{14}$	152,5	183,5—185,2	187	177	
Phenol	C_6H_6O	86,96	103,6— 104	106,8	104	
Benzylalkohol	C_7H_8O	101,6	123,7	128,8	125	
Bittermandelöl	C_7H_6O	99,5	118,4	122,2	118	
Cuminol	$C_{10}H_{12}O$	150,4	184,5—186,8	187	175	
Benzoësäure	$C_7H_6O_2$	112,6 bei 121°	126,9	130	129	
Benzoës. Methyl	$C_8H_8O_2$	123,3	148,5—150,3	152	150	
- Aethyl	$C_9H_{10}O_2$	140,7	172,4—174,8	174	171	
- Amyl	$C_{12}H_{16}O_2$	191,8	247,4	240	234	
Zimmts. Aethyl	$C_{11}H_{12}O_2$	165,1	211,3	207	206	
Saures salicyls. Methyl	$C_8H_8O_3$	127	156,2—157	159,8	161	
Mercaptan	C_2H_6S	72,8	76	77,6	75	
Amylmercaptan	$C_5H_{12}S$	121,5	140 —140,5	143,6	138	

		Beobachtet		Berechnet		
		b. 0-Punkt	beim Siedepunkt	Kopp	Loschmitt	
Schwefelmethyl	C_2H_6S	72,2	75,9	77,6	75	
Schwefeläthyl	$C_4H_{10}S$	107,5	120,5—121,5	121,6	117	
Zweifach-Schwefelmethyl	$C_2H_6S_2$	88,5	100,6	100,2	97	
Schweflige Säure	SO_2	42,9 bei — 20°	43,9	42,6	48	
Schwefligs. Aethyl	$C_4H_{10}SO_3$	125,4	149,5	149,4	150	
Schwefelkohlenst.	CS_2	58,8	62,4		66	
Elayl, zweifach gechlort	$C_2H_2Cl_2$	77,61 bei 5°	79,9	78,6	80,6	
Chlorkohlenstoff	C_2Cl_4	100,6	115,4	113,2	119,2	
Chlorelayl	$C_2H_4Cl_2$	77,3	85,8— 86,4	89,6	87,6	
- einf. gechlort	$C_2H_3Cl_3$	93,9	105,4—107,2	106,9	106,9	
- zweif. -	$C_2H_2Cl_4$	104,3	120,7—121,4	124,2	126,2	
- dreif. -	C_2HCl_5	121,7	143	141,5	145,5	
Chlorbutylen	$C_4H_8Cl_2$	116	129,5—133,7	133,6	129,6	
Chlormethyl, einf. gechlort	CH_2Cl_2		64,5	67,6	66,6	
Chloroform	$CHCl_3$	78,6	84,8— 85,7	84,9	85,9	
Chlorkohlenstoff	CCl_4	94,5	104,3—107	102,2	105,2	
Chloräthyl	C_2H_5Cl	70	71,2— 74,5	72,3	68,3	
- einf. gechlort	$C_2H_4Cl_2$	79,8	86,9— 89,9	89,6	87,6	
- zweif. -	$C_2H_3Cl_3$	99,2	105,6—109,7	106,9	106,9	
Chloramyl	$C_5H_{11}Cl$	120,2	135,4—137	138,3	131,3	
Chloral	C_2HCl_3O	97,1	108,4—108,9	108,1	110,9	
Chloracetyl	C_2H_3OCl	69,2	74,4— 75,2	73,5	72,3	
Chlorbenzoyl	C_7H_5OCl	114	134,2—137,8	139,5	137,3	
Chlorschwefel	SCl	39,7	45,7			
Brom	Br	26	27 — 28,7	27,8	32,1	
Brommethyl	CH_3Br	57,1	58,2	55,3	56,6	
Bromäthyl	C_2H_5Br	74	78,4	77,3	77,6	
Bromamyl	$C_5H_{11}Br$	129	149,2	143,3	140,6	
Bromelayl	$C_2H_4Br_2$	86	97,5— 99,6	99,6	106,2	
Iodmethyl	CH_3I	64,6	65,4— 68,3	65	67,5	
Iodäthyl	C_2H_5I	78,8	85,9— 86,4	87	88,5	
Iodamyl	$C_5H_{11}I$	134,8	152,5—158,8	153	151,5	
Stickoxydul	N_2O	45,6 bei — 6°	36,1		37	35
Untersalpeters.	NO_2		31,7— 32,4 15° unter Siedep.	33	35	34

		Beobachtet		Berechnet		
		b. 0-Punkt	b. Siedepunkt	Kopp	Loschmitt	
Salpetrigs. Methyl	CH_3NO_2		61 6,27 üb. Siedep.	60,5	59,5	59,3
- Aethyl	$C_2H_5NO_2$		79—84	82,5	80,5	80
- Amyl	$C_5H_{11}NO_2$	133,4 bei 15°	148,4	148,5	143,5	144,8
Salpeters. Methyl	CH_3NO_3	65 b. 20°	69,4	68,3	70,5	69,4
Aethyl	$C_2H_5NO_3$	80,4	90	90,3	91,5	91,0
- Amyl	$C_5H_{11}NO_3$	133b.20°	155	156,3	154	155,3
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	102,5	122—125	126,5	124,5	124
Ammoniak	H_3N	22,4 bei 10°		18,8 bei 36°	23,5	
Aethylamin	C_2H_7N	64,6 bei 8°	65,3	62,8	65,5	
Amylamin	$C_5H_{13}N$	116b.18°	125	128,8	128,5	
Caprylamin	$C_8H_{19}N$	164b.15°	190	194,8	191,5	
Anilin	C_6H_9N	90	107,35	106,8	109,5	
Aethylanilin	$C_8H_{11}N$	126,8 bei 18°	150,6	150,8	151,5	
Diäthylanilin	$C_{10}H_{15}N$	159,2 bei 18°	190,5	194,8	193,5	
Cyan	C_2N_2	58 b. 15°		56	54	56
Cyanwasserstoff	CHN	38,5		33,5	30,5	31,8
Cyanmethyl	C_2H_3N	49,1	54,5	55,5	51,5	53,4
Cyanäthyl	C_3H_5N	70	77	77,5	72,5	74,1
Cyanpropyl	C_4H_7N	86,2	96	99,5	93,5	96,6
Cyanbutyl	C_5H_9N	103	114	121,5	114,5	118,2
Cyanamyl	$C_6H_{11}N$	120	137	143,5	135,5	139,8
Cyanphenyl	C_7H_5N	100	121,6	121,5	116,5	120,2
Cyans. Aethyl	C_3H_5NO	79 b. 10°	84,3	85,3	83,5	86
Schwefelcyanmethyl	C_2H_3NS	67	78,2	78,1	77,5	
Schwefelcyanäthyl	C_3H_5NS	84	99,1	100,1	98,5	
Senföl	C_4H_5NS	103	114	111,1	112,5	

Die Differenzen zwischen Beobachtung und Berechnung stellen sich im Ganzen für die sechste Columne etwas grösser heraus, als dies bei Kopp der Fall ist, allein seine Annahmen sind mit der oben aufgestellten Ansicht über die Constitution der Flüssigkeiten nicht wohl in Einklang zu bringen. Er setzt nämlich C = 11, H = 5,5, O im Ra-

dical = 12,2, O ausserhalb des Radicals = 7,8, S im Radical (gleichsam den Kohlenstoff ersetzend) 28,6, S ausserhalb des Radicals 22,6; N in flüchtigen Basen = 2,3, N in der Untersalpetersäure = 8,6, N in den Cyanverbindungen = 17; endlich Cl = 22,8, Br. = 27,8, I = 37,5.

Hier ist vor Allem das so geringe spec. Volumen des Stickstoffes in den Basen überraschend. Kopp selbst macht auf diesen Umstand aufmerksam, welcher den Stickstoff den Metallen nähert. Uebrigens hat der Stickstoff noch 2 andere spec. Volumina: 8,6 und 17. Ein solches Aufsteigen von 2,3 auf 17 ist aber mit des Verf. Ansicht von der Invariablität des Atomvolumens nicht zu vereinbaren, denn die Verschiedenheit der Schichtung kann so grosse Differenzen nicht ausgleichen. Kopp legt aber gerade auf diese Verschiedenheit des spec. Volums eines Atoms in verschiedener Stellung ein besonderes Gewicht.

Für mässige Aenderungen des spec. Volums eines Atoms je nach seiner Stellung im Molekül ist übrigens auch des Verf. Annahme zugänglich. So deuten z. B. die Zahlen der Cyanverbindungen an, dass die Schichtung beim Siedepunkte in ihnen nicht jenes normale Mittel erreicht hat, das sich bei anderen Stickstoffverbindungen findet; man muss hier mit den Beobachtungen zu namhaft höheren Temperaturen hinaufgehen. Statt dessen kann man nun auch im Sinne Kopp's sagen: der Stickstoff einer Cyanverbindung wirke mehr auflockernd auf das Molekül als Stickstoff in anderer Stellung und man kann diese auflockernde Kraft als eine Vergrösserung des spec. Volums des Stickstoffs in den Cyanverbindungen auffassen. Führt man diese Anschauungsweise consequent durch, so wird man begreiflicher Weise für die Siedepunkte eine grössere Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung erzielen können. Nach dieser Auffassung sind beispielsweise die Zahlen der Columne 7 berechnet. Dabei wurde gesetzt: C = 14 durchaus, O = 11, ausserhalb wie innerhalb eines Radicals; ein O ausserhalb eines Radicals neben einem O im Radical aber = 10; N in den Oxydverbindungen des Stickstoffes = 12, N in den Cyanverbindungen = 14.

Einen bemerkenswerthen Fall, in welchem die Stellung des Atoms im Molekül beachtet werden muss, bietet das Radical Phenyl dar. Die geringe Atomigkeit von C_6 in demselben, nämlich 6 statt der normalen 14 im Caproyl, macht es von vornherein wahrscheinlich, dass in ihm die 6 Kohlenstoffatome ungewöhnlich getrennt stehen; und in der That wird ein genügendes Resultat nur dadurch erhalten, dass in Columne 6 C_6H_6 = 72 statt 84 genommen und diese Zahlen für alle Substanzen, welche dieses Radical enthalten, festgehalten wurde.

Sonst finden sich grössere Abweichungen nur bei einigen schwer condensirbaren Substanzen mit den einfachsten Molekülen, wie bei der Kohlensäure und dem Cyanwasserstoffe; also in Fällen, wo eine etwas abweichende Schichtung nicht unerwartet sein kann.

Nach diesen Principien berechnet sich die Dichte des condensirten Sauerstoffs zu 1,4545, die des condensirten Stickstoffes zu 1,16 und

die der Luft als eines Gemenges von 4 Th. Stickstoff und 1 Th. Sauerstoff zu 1,224.

Da die Erfahrung gezeigt hat, dass sich hinsichtlich des spec. Volums chemische Verbindungen und blosse Gemenge ganz gleich verhalten, so kann man die beobachteten Dichten der Oxyde des Stickstoffs mit jener berechneten Dichte der hypothetisch flüssigen Luft vergleichen. Man findet dabei:

Untersalpetersäure	NO_2	enthalt. N	30	45 p.c.	O 69	15 p.c.	d = 1,50
Stickoxydul	N_2O	- -	65	45 p.c.	- 34	15 p.c.	d = 1,30
Atmosph. Luft		-	77 p.c.		- 23 p.c.		d = 1,224

also eine mit steigendem Stickstoffgehalte regelmässig abnehmende Dichte.

Da oben gefunden wurde, dass sich der ideale Condensationscoëfficient zu dem erfahrungsmässig bei der Temperatur der grössten Dichte bestimmten verhält wie 1 : 1,17 so hätte man, statt 1,224, 1,43 zu nehmen. Aber die Zahl 1,224 würde sich auf den Siedepunkt der Luft beziehen und wenn man die Differenzen zwischen den Dichten einer Flüssigkeit für verschiedene Temperaturen erwägt, wird man den Werth von 1,5 für die ideale Luftdichte eher zu klein als zu gross annehmen müssen. Da die Luft in Gasform 770 Mal leichter ist in Wasser, so hat man schliesslich für den Werth des Condensationscoëfficienten der Luft:

$$\frac{1}{770 \,.\, 1{,}5} = \frac{1}{1155} = 0{,}000866$$

Maxwell (*Philosoph. Magaz. T. 19. p. 28 ff.*) hat mit Hülfe des von Stokes bestimmten Coëfficienten der inneren Reibung der Luft für diese die mittlere Weglänge berechnet und dabei 0,000062 Mm. gefunden. In der neuesten Zeit hat O. E. Meyer (*Poggendorf's Ann. Bd. 125. S. 2.*) eine Revision der Maxwell'schen Arbeit vorgenommen, und ist in Folge verschiedener Correctionen zu einem erheblich grösseren Werthe gekommen. Derselbe hat ausserdem hierher gehörige Versuche v. Bessel, die mit ausserordentlicher Schärfe ausgeführt worden sind, herbeigezogen, sowie eine Reihe Beobachtungen unter allen erdenklichen Vorsichtsmassregeln ausgeführt. Alle diese Arbeiten gaben nahe übereinstimmende Zahlen, als deren Mittel sich 0,000140 Mm. herausstellte.

Auf diesen Grundlagen erhält man endlich:

$$s = 8 \,.\, 0{,}000866 \,.\, 0{,}000140 = 0{,}000000969 \text{ Mm.}$$

oder in runder Zahl:

1 Millionstel des Millimeters für den Durchmesser des Luftmoleküls.

Dieser Werth ist nun freilich blos als ungefähre Annäherung zu nehmen, er ist aber sicher nicht um das Zehnfache zu gross oder zu klein und wenn nicht in den Prämissen principielle Fehler enthalten sind, wird bei allen Correcturen, welche die mittlere Weglänge und der Condensationscoëfficent noch erfahren mögen, der Satz stehen bleiben:

für das Gebiet der Atome und Moleküle ist das passende Längenmaass das Millionstel des Millimeters.

Dies ist ungefähr der 700. Theil der Wellenlänge des rothen Lichtes und wie der Kilometer als Meilenmaass für die grössten irdischen Längen brauchbar ist, so das Millionstel Mm. für die kleinsten. Der Inhalt eines Cubik-Mm. solcher Moleküle würde hinreichen, einen Quadratmeter mit einer continuirlich zusammenhängenden Schicht von Materie zu überziehen.

Faraday (*Phil. Trans. 1857. Part I. p. 145. Phil. Mag.* [4] *14. p. 401 und 512; und Poggend. Ann. Bd. 101. S. 216*) hat durch ein sinnreiches Verfahren Goldhäutchen dargestellt, welche sich unter dem Mikroskope als continuirlich erwiesen, obwohl ihre Dicke nur $^1/_{100}$ der Wellenlänge des Lichtes betrug. Doch waren sie bereits mit weissem statt mit grünem Lichte, wie bei grösserer Dichte, durchscheinend, zum Beweise, dass wohl bereits Lichtstrahlen durch molekulare Zwischenräume gingen. In der That berechnet sich für eine solche Schicht in Betracht der grösseren Goldatome nur noch eine Dicke von 3—5 Mol. Nebenbei stellt sich für die Atomgewichte der Chemiker das Trillionstel des Mgr. als passende Gewichtseinheit heraus.

So imposante Zifferreihen aber auch aus dem Obigen hervorgehen, namentlich, wo 3 Dimensionen ins Spiel kommen, so ist doch nicht zu läugnen, dass sie entschieden zurückbleiben hinter den Erwartungen, welche die Redensarten der Mikroskopiker vor dem bodenlosen Abgrunde des „unendlich Kleinen" erregt haben. Ja es drängt sich die Befürchtung auf, dass die ganze Theorie, wenigstens in ihrer jetzigen Gestalt, an dieser Klippe scheitern könnte, wenn jene Unendlichkeit des Kleinen sich nicht beschränken lassen sollte.

Nobert (*Specialkarte d. Ausstellung des Zollv. in der London. Ausstellung 1862. p. 83*, und Hartwig, *das Mikroskop p. 881*) zogen 4000 Linien auf die Breite eines Mm. Die vorzüglichsten Instrumente vermögen sie noch aufzulösen und gleiche Grössen am Detail der zartesten organischen Gebilde zur Wahrnehmung zu bringen. Dieser Abstand ist 250 Mal grösser als der Durchmesser der Luftmoleküle. Da man aber Grund hat, die Moleküle der einfachen Gase als Doppelatome zu betrachten, so wird die Zahl 400 nahebei die Anzahl von Atomen O und N darstellen, welche, aneinander gereiht, den Abstand zweier solcher Nobert'schen Linien ausfüllen. Ein Würfel von der Seitenlänge dieses Abstands enthält demnach 64 Mill.; oder bei gedrängter Schichtung etwa 100 Mill. solcher Atome. Die Hauptmasse der organischen Gebilde wird aber von ziemlich complexen Molekülen, wie Albumin, Chitin etc. gebildet, welche durchschnittlich mehr als je 50 At. CNH u. O umfassen. Dies bringt den Inhalt unseres Würfels auf 2 Mill. Moleküle organischer Substanz herab.

Da bei lebenden Organismen reichlich die Hälfte des Gewichtes für Flüssigkeiten, welche die Höhlungen ausfüllen, zu rechnen ist, so verbleibt in runder Zahl 1 Mill. Moleküle für den Aufbau eines jener Wesen, welche nahe der Grenze der Darstellbarkeit für unsere heutigen Instrumente stehen. Nun sind aber die organischen Moleküle unthei-

bare Bausteine, und eine leichte Ueberlegung lehrt uns, dass eine Mill. von Bauelementen allenfalls für eine nicht sehr complicirte Zellenmembran oder dergleichen ausreichen möge, nimmermehr aber für einen mit allerlei Organen ausgestatteten Organismus.

Am allerwenigsten dürfte man noch eine Welt von organischen Wesen von absteigender Progression der Dimensionen hinter die Zelle verlegen. Hier ist, wenn anders die neuen Gas- und Flüssigkeitstheorien auf festem Boden stehen, eine definitive Schranke gezogen.

Wohl könnte man diese Schranken weiter hinausrücken, wenn man die Gasmoleküle bereits für grössere Aggregate der einfachen chemischen Moleküle erklärte. Allein das Gesetz, dass in demselben Raum unter gleichen Umständen von allen Gasen die gleiche Anzahl Gasmoleküle enthalten ist, würde zu der Nebenannahme nöthigen, dass bei den einfachsten sowohl als bei den zusammengesetztesten Dämpfen sich genau dieselbe grosse Zahl chemischer Moleküle zu einem Gasmolekül vereinigt habe. Eine Naturnothwendigkeit aber, welche 1000 H_2 im Wasserstoffgas zusammenhielte, sollte auch genau 1000 At. valeriansaures Amyl oder Chlorbenzoyl in den betreffenden Dampfmolekülen zusammenhalten? Eine solche Annahme verstösst zu sehr gegen alle Wahrscheinlichkeit, um sie weiter zu verfolgen.

Eher dürfte es gerathen sein, an eine grössere Complication der Atome selbst zu denken und das O- und H-Atom als ein Conglomerat vieler kleiner Partikelchen zu betrachten — seien diese nun von je einerlei Materie oder gemischter Natur. Mit solchen, bekanntlich von namhaften Forschern aufgestellten Vermuthungen gerathen wir aber in das Geleise eines anderen Auswegs, welcher, falls die Thatsachen wirklich dazu drängen sollten, eine unabsehbare Perspective über jene Grenze hinaus eröffnen würde, ohne allzusehr abzuweichen von den gewohnten atomistischen Hypothesen, welche sich bisher dem Fortschritt der Wissenschaft so förderlich bewiesen haben. Wir meinen die Herbeiziehung der Aetherhüllen zur Erklärung von Lebensprocessen in den letzten Verzweigungen der materiellen Substrate. Da sich ihre Existenz in der Theorie des Lichtes und der Elektricität immer unabweisbarer herausstellt, so ist in der That nicht abzusehen, wie sie in den letzten Elementen der organisirten Materie nicht eine bedeutende Rolle spielen sollten. Unter diesem Gesichtspunkte würde das organische Molekül selbst als der eigentliche Elementar-Organismus erscheinen, von welchem die tastbare Materie nur das Gerüste ausmacht, während die dasselbe durchziehenden Aetherhüllen von unendlich feiner Materie Raum für eine unerschöpfliche Mannigfaltigkeit des elementaren Lebens gewährten. Ueber die Nothwendigkeit und den Werth einer solchen Atomistik mögen die Thatsachen der Zukunft entscheiden. (*Sitzungsber. d. Wiener Akad. der Wissen. Bd. 52. S. 395. Oct. 1865.*)

Ueber einige Derivate der Formobenzoësäure,

von A. Naquet und W. Louguinine.

Die Isomerie der Kresotinsäure und der Formobenzoësäure veranlasste die Verff. zu einem genauen Studium der letzteren. Die Formobenzoësäure entsteht durch Einwirkung von Benzoylaldehyd und Cyanwasserstoffsäure bei Gegenwart von Chlorwasserstoff und Wasser:

$$C_7H_6O + CNH + 2H_2O + HCl = NH_4Cl + C_8H_8O_3.$$

In folgender Weise geht die Reaction am besten von Statten: In einen Glasballon von 8—10 Ltr. Inhalt bringt man 100 Grm. Bittermandelöl, 5 Ltr. Wasser,* dreimal soviel zehnfach verdünnte Cyanwasserstoffsäure, als die Theorie verlangt, und einen kleinen Ueberschuss von käuflicher Salzsäure. Der Ballon wird mit einem umgekehrten Kühler verbunden und auf einem Dampfbade 30 Stunden lang erhitzt, so dass der Inhalt immer schwach siedet. Dann wird in der Porcellanschale über freiem Feuer eingedampft und zuletzt im Wasserbade zur Trockne gebracht, bis der Geruch nach Salzsäure vollständig verschwunden ist. Der Rückstand wird mit Aether aufgenommen, um die Säure von dem darin unlöslichen Chlorammonium zu trennen und der Aether dann durch freiwillige Verdunstung entfernt. Der gut krystallisirte Rückstand muss noch weiter gereinigt werden. Er ist durch geringe Mengen von nicht zersetztem Bittermandelöle verunreinigt. Man löst ihn daher in kaltem Wasser, filtrirt und verdampft im Wasserbade zur Trockne. Die Quantität Säure, welche man auf diese Weise gewinnt, beträgt 50, selbst 55 p. c. des angewandten Bittermandelöls.

Formobenzoësäure-Aethyl. Zur Darstellung dieser Verbindung lässt man Iodäthyl auf trockenes formobenzoësaures Silber bei 100° im geschlossenen Rohre einwirken. Die Reaction beginnt schon in der Kälte; sie vollendet sich nach 12stündigem Erwärmen im Wasserbade. Das Product wird mit Aether aufgenommen und das Iodsilber mehrere Mal damit ausgewaschen; die filtrirte Lösung setzt beim Verdunsten einen krystallisirten, durch etwas Iod schwach gelblich gefärbten Körper ab, welcher durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether gereinigt wird. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_8H_6O \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

Er ist ein krystallinischer, weisser, in Alkohol und Aether sehr löslicher, in Wasser unlöslicher, bei 75° schmelzender Körper. *Formobenzoësäure-Methyl* $(C_8H_6O)(CH_3)H\}O_2$ wird auf dieselbe Weise dargestellt wie die vorige Verbindung. Nach dem Abdampfen des Aethers erhält man nicht sofort Krystalle, sondern eine ölige Flüssigkeit, welche erst nach einigen Tagen im Vacuum Krystalle abscheidet.

* Nach den meisten Angaben löst sich das Bittermandelöl in 30 Th. Wasser. Der Verff. hat indess diese Quantität für ungenügend gefunden.

Diese, auf dieselbe Weise gereinigt, wie das vorige Salz, krystallisiren leichter, je reiner sie werden; doch selbst im Zustande vollkommener Reinheit scheiden sie sich aus der ätherischen Lösung doch erst nach einigen Tagen wieder ab. Das Formobenzoësäure-Methyl ist ein weisser krystallinischer Körper, löslich in Aether und Alkohol, und schmilzt bei 113—114°. Dieser hohe Schmelzpunkt im Vergleich mit dem des Formobenzoësäureäthyls ist auffallend.

Acetoformobenzoësäure-Aethyl. Bei den vorigen Verbindungen ist nur 1 At. Wasserstoff der Formobenzoësäure durch ein Alkoholradical ersetzt. Um die Zweiatomigkeit dieser Säure zu zeigen, liessen die Verff. nach der von Wislicenus in Anwendung gebrachten Methode Acetylchlorür auf Säure oder auf einen Aether derselben einwirken.

In einen Ballon wurden 25 Grm. völlig trockne Säure und ein Ueberschuss von Acetylchlorür gebracht. Schon bei gewöhnlicher Temperatur begann eine heftige Einwirkung unter Entweichung von Chlorwasserstoff; trotzdem aber erhitzt sich die Mischung nicht, was sich wohl durch das Entweichen der gasförmigen Salzsäure erklärt, wodurch lebendige Kraft verbraucht wird. Sobald die Gasentwickelung langsam geworden ist, wird der Ballon zugeschmolzen und im Wasserbade ungefähr 24 Stunden lang erhitzt. Nach völliger Beendigung der Reaction wird der Inhalt des Ballons mit Alkohol gemischt, um das überschüssige Acetylchlorür zu ersetzen. Hierauf dampft man im Wasserbade ein, bis aller Geruch nach Salzsäure und Essigäther verschwunden ist; endlich wird die syrupartige bräunliche Masse unter der Luftpumpe völlig ausgetrocknet. Nach 7 Tagen beginnt die Krystallisation und vollendet sich in den drei folgenden Tagen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether wurde die Verbindung völlig gereinigt und zeigte dann bei der Analyse eine Zusammensetzung, welche der Formel $(\overline{C}H_6\overline{O})(\overline{C}_2H_8\overline{O})(\overline{C}_8H_2)\}\overline{O}_2$ entspricht. Die Acetoformobezoësäure hatte sich also gleich ätherificirt. Der Aether derselben krystallisirt in feinen, weissen, concentriesh gruppirten Nadeln. Er besitzt einen eigenthümlichen, schwach honigartigen Geruch, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol. Schmelzp. 73,5— 74°. Nach dem Schmelzen krystallisirt er sehr langsam, selbst wenn man ihn bis auf 10° abkühlt. 25 Grm. Formobenzoësäureäther haben nur 5 Grm. dieser Verbindung gegeben. Die Verff. werden diese Untersuchungen fortsetzen. (*Compt. rend. T. 62. p. 430. Févr. 1866.*)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumäthyl von J. G. Wanklyn. Bringt man die von dem Verf. früher beschriebene Verbindung von Natriumäthyl und Zinkäthyl *(Centralbl. 1858. S. 718)* in Berührung mit Kohlenoxyd, so wird sie schwarz. Diese Veränderung geht bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam, bei höherer (ungefähr 100°) beinahe augenblicklich vor sich. Der schwarze Niederschlag ist nicht kohlenstoffhaltig, da er sich in Salzsäure löst, er besteht vielmehr aus metallischem Zink und wahrscheinlich auch aus Natrium. Neben diesem Producte bildet sich bei der Reaction eine ölige Substanz, während Gas absorbirt wird.

Um das Oel rein zu erhalten, spült man das Gefäss, in welchem die Reaction vorgenommen worden ist, mit Wasser aus, und destillirt dieses Wasser. Das Oel geht hierbei mit den ersten Portionen des Destillates über. Bei einem Versuche gab 1 Grm. Natrium im Zustande von Natriumäthyl nahezu 2 Grm. Oel. Dasselbe wurde getrocknet und rectificirt. Der grösste Theil siedete bei ungefähr 105° C und gab bei der Analyse Zahlen die der Formel $\mathrm{CO}(\mathrm{C_2H_5})_2$ entsprachen: (gef. 68,55 — 68,83 C, 12,31 — 12,47 H; ber. 69,77 C, 11,63 H).

Die Beobachtungen, dass Metall sich niederschlägt, dass Absorption von Kohlenoxyd eintritt, dass sich ein Product $\mathrm{CO}(\mathrm{C_2H_5})_2$ im Verhältnisse zum angewandten Natriumäthyl bildet, und dass endlich das Waschwasser, von dem das Oel abdestillirt wurde, stark alkalisch war, lassen keinen Zweifel über die Natur der Reaction, die der Verf. durch folgende Gleichung ausdrückt: $\mathrm{CO} + 2\,\mathrm{NaC_2H_5} = \mathrm{Na_2} + \mathrm{CO}(\mathrm{C_2H_5})_2$.

Fernere Versuche zeigten, dass Zinkäthyl allein nicht durch Kohlenoxyd angegriffen wird. Die Abscheidung von Zink rührt jedenfalls von einer secundären Reaction her, indem sich das freigewordene Zink abscheidet und eine neue Menge Natriumäthyl bildet.

Das Oel $\mathrm{CO}(\mathrm{C_2H_5})_2$ ist wahrscheinlich mit Propion (Aethyl-Propionyl) identisch. Der Verf. ist augenblicklich mit dem weiteren Studium dieses Körper's beschäftigt, und will namentlich die Oxydationsproducte untersuchen. Vielleicht ist das Oel auch fähig sich mit Wasserstoff zu verbinden und einen Pseudo-Amylalkohol zu bilden. Bedenkt man, dass bei der Darstellung des Oels die schwarze Masse, die das feinvertheilte Metall enthält und mit dem Körper $\mathrm{CO}(\mathrm{C_2H_5})_2$ durchtränkt ist, mit Wasser behandelt wurde, so erscheint es wahrscheinlich, dass eine Wasserstoffaufnahme schon stattgefunden haben kann. In der That weisen sowohl die Siedepunkte wie die Analysen darauf hin. Propion siedet nämlich bei 101° und Amylen bei 108°, während der in Rede stehende Körper bei 105° siedet. Auch die analytischen Resultate sind intermediär zwischen den von Propion und Amylenhydrat geforderten. *(Jour. of the Chem. Soc. 2 Ser. Vol. 4. p. 13. January 1866.)*

Ueber die Leinölsäure, von Dr. Otto Süssenguth. Es war dem Verf. gelungen, ein Zinksalz der Leinölsäure darzustellen, das aus kochendem absoluten Alkohol vollständig deutlich in warzenförmig gruppirten Nadeln herauskrystallisirte und sich nicht veränderte. Da jedoch die Analyse desselben keine mit den früheren Resultaten Socc's, Schüler's *(Centralbl. 1857. S. 355)* und Oudemann's *(Centralbl. 1863. S. 784)* nicht übereinstimmte, so schied der Verf. die Säure daraus ab, um durch weitere Versuche und besonders durch die Einwirkung des Broms zu bestimmten Resultaten zu gelangen. Lässt man in die Säure unter Abkühlung Brom eintropfen, so tritt heftige Bromwasserstoffentwicklung ein und die Masse wird fest.

In kaltem Alkohol ist blos ein Theil davon löslich, der beim Verdampfen oder Zusatz von Wasser, als schweres röthlich gelbes Oel erhalten wird. Der unlösliche Theil löst sich erst beim Kochen und scheidet sich beim Erkalten in glänzenden krystallinischen Blättchen aus, sobald die Lösung verdünnt war, ist sie jedoch concentrirt, oder setzt man Wasser zu, so bilden sich weisse Flocken desselben Körpers. Die Entstehung der öligen Substanz scheint mehr oder weniger von der Reinheit der Oelsäure abzuhängen, je weisser und leichtflüssiger diese war, desto weniger bildete sich von dem Oele. Eine Analyse desselben wurde nicht angestellt, da es nicht rein zu erhalten war, dagegen führte die Analyse des krystallinischen Körpers zu der Formel $\mathrm{C_{16}H_{26}O_4Br_4}$. Berücksichtigt man dass die Formel des Zinksalzes der Leinölsäure wahrscheinlich $\mathrm{C_{16}H_{25}O_2Zn}$ ist, woraus die Formel der Säure selbst $\mathrm{C_{16}H_{26}O_2}$ folgt, so dürfte anzunehmen sein, dass bei Einwirkung von Brom 4 At. Wasserstoff durch 4 Brom substituirt werden und mit 2 Aeq. Wasser die feste krystallinische Verbindung bilden. Weitere Mittheilungen über Salze und Umsetzungen der Leinölsäure stellt der Verf. in Aussicht. *(Zeitsch. f. Chemie. Neue Folge. 1. Bd. 18. Hft. S. 563.)*

Cyanin, das empfindlichste Reagens auf Säuren und alkalische Basen von Schönbein. Der in der Seidenfärberei unter dem Namen Cyanin bekannte blaue Farbstoff wird in alkoholischer Lösung durch Säuren, selbst durch die schwächsten, entfärbt; da die färbende Kraft dieser Substanz ausserordentlich gross ist, so lässt sich damit die geringste Spur freier Säure, welche durch kein anderes chemische

Mittel mehr nachgewiesen werden kann, entdecken. Da alkalische Basen die blaue Farbe wieder herstellen, so dient umgekehrt die durch Säuren entfärbte Cyaninlösung als Reagens für alkalische Basen. Durch dieses Reagens ist es auch dem Verf. gelungen, nachzuweisen, dass Bleioxyd und Magnesia in Wasser etwas löslich sind. Wasser, welches bei abgeschlossener Luft mit Massicot eine Zeitlang in Berührung gestanden hat, und Wasser, welches mit Magnesia geschüttelt und davon abfiltrirt wurde, färbte säurehaltige Cyaninlösung noch deutlich blau. *(Buchner's neues Repert. f. Pharmacie. — Polyt. Journ. Bd. 179. S. 164.)*

Ueber die Schädlichkeit des Nitroglycerins, von B. Schuchardt. Das Nitroglycerin wirkt bei höheren Thieren vorzugsweise auf die Hirnthätigkeit und führte je nach der Grösse der Gabe den Tod herbei. Um die Wirkung des Stoffes zu studiren, nahm der Verf. Vormittags 10 Uhr 1 Tropfen; 5 Minuten später stellte sich ein ziemlich starker Schwindel mit Schwäche im Sehvermögen, darauf Kopfschmerz in der Stirngegend mit Klopfen in den Schläfen, Mattigkeit und Schläfrigkeit, stark aromatischer Geschmack im Munde, mit brennendem Gefühle im Schlunde und Schmerz in der Cardia ein. Eine Stunde nachher bekam derselbe aus Unvorsichtigkeit, indem er mittelst eines kleinen Rohres Nitroglycerin aus der Flasche herausnehmen wollte, eine nicht unbedeutende Menge in den Schlund. Obgleich dasselbe ausgespieen und der Mund mit Alkohol ausgespült wurde, so empfand der Verf. doch darauf eine Zunahme der oben angegebenen Symptome, so dass er sich ins Bett legen musste. Hier fiel er in einen halb bewusstlosen Zustand, der einige Stunden dauerte, und einen sehr heftigen klopfenden Kopfschmerz mit Empfindlichkeit gegen Licht, Schwindel und Zittern im ganzen Körper hinterliess. Die Temperatur war Anfangs erhöht; es war ein Gefühl von Wärme im ganzen Körper nebst vermehrter Pulsfrequenz, später ein Kältegefühl bemerkbar; ferner war eine brennende Empfindung in der Cardialgegend, Uebelkeit, aber kein Erbrechen vorhanden. Am folgenden Tage war jedes Vergiftungssymptom verschwunden. Keine Spur von Krämpfen zeigte sich.

Durch directe Application bewirkt das Nitroglycerin keine Symptome, es muss absorbirt werden und ins Blut übergehen, was darauf deutet, dass seine giftige Wirkung durch ein Zersetzungsproduct desselben bedingt werde. Vielleicht wird dadurch im Blute Stickoxydul frei gemacht. Da das Sprengöl eine bedeutende Fähigkeit hat, organische Gewebe zu durchdringen, so erklärt sich der Umstand, dass die mit diesem Stoffe umgehenden Arbeiter leicht Kopfschmerzen bekommen, durch eine Resorption von der Haut, da das Nitroglycerin nicht verdampft, also eine Einwirkung durch die Lungen nicht stattfinden kann.

Da die Vorzüglichkeit dieses Stoffes als Sprengmittel hinreichend bewiesen ist, so wird es wohl in kurzer Zeit eine ausgebreitete Anwendung finden. Dann wird die Frage entstehen, ob nicht die giftigen Eigenschaften so bedeutend sind, um eine Benutzung zu verbieten. Der Verf. glaubt, dass nach seinen Untersuchungen kein Grund vorhanden ist, dagegen einzuschreiten. Versuche an Thieren haben bewiesen, dass erst in verhältnissmässig grossen Dosen der Tod erfolgt; bei Menschen bringt es zwar selbst in geringen Mengen deutliche Vergiftungssymptome hervor, aber selbst nach einigermaassen grossen Gaben treten diese doch in keinem beunruhigenden Grade auf. Der Verf. hat an 100 Tropfen in den Mund bekommen und mindestens 10 Tropfen hinabgeschluckt. Die Symptome treten allerdings heftig auf, jedoch war derselbe keinen Augenblick für sein Leben besorgt. Wir wenden zum technischen Gebrauche Gifte an, die weit gefährlicher sind, als Phosphor, Cyankalium, Sublimat etc. Jedoch müssen beim Verkaufe und bei der Bereitung Vorsichtsmaassregeln angewandt werden. Der Verkauf des Sprengöls muss controlirt, ferner müssen die Arbeiter über die Gefährlichkeit des Stoffes belehrt werden, so dass sie nicht durch fahrlässigen Umgang mit demselben sich selbst Schaden zufügen. Auf diese Weise würde sich das Sprengöl wohl kaum schädlicher erweisen als alle anderen, zu technischem Gebrauche angewandten Gifte. *(Zeitschr. f. prakt. Heilk. u. Medicinalw. 1866. Heft 1.)*

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1—2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 32. Neue Folge. 11. Jahrg. 1. August 1866.

Inhalt. Ueber das Verhalten des Iodsilbers im Lichte, von W. Reissig. — Ueber Portland-Cäment, von A. Winkler. — Einwirkung des Chlorbenzoyls auf Bernsteinsäureäther, von K. Kraut. — Chemisch-technische Untersuchung der Gerstenmalzkeime, von Dr. Joh. Karl Lermer. — Analyse des Wassers des rothen Meeres, von Robinet und J. Lefort. — Kobalt- und Nickelgehalt des Eisens, von O. L. Erdmann. — Sogenanntes Naphtabraun für die Färberei. — Ueber Weil's Methode zum Verkupfern des Gusseisens, nach A. Payen. — Nachweisung der Krappverfälschung, von Pimont, Müller und Bennet. — Ueber ein Blau, welches durch Reduction der Chloroxynaphtalsäure entsteht, von Horaz Köchlin.

Ueber das Verhalten des Iodsilbers im Lichte,

von W. Reissig.

Die zahlreichen Abhandlungen, welche über das Verhalten des Silberiodids für sich oder im Contacte mit salpetersaurer Silberlösung bei stattfindender Belichtung existiren, bewegen sich zumeist nicht auf streng wissenschaftlichem Gebiete, sondern enthalten vorwiegend die Resultate von Versuchen, die zur Erklärung gewisser photographischer Processe angestellt worden sind. Das Wissenswertheste daraus hat Vogel (*Centralbl. 1866 S. 712*) in einer Abhandlung veröffentlicht, allein trotz des Reichthums des Materials, sind wir doch von einer sicheren Kenntniss der Vorgänge noch weit entfernt. Denn nicht nur, dass man nirgends ein besonderes Gewicht darauf gelegt findet, nur mit absolut chemisch reinen Materialien zu arbeiten, sondern man hat auch nur in seltenen Fällen genaue analytische Methoden zur Hülfe gezogen, die doch als Belege unumgänglich nothwendig sind. Der Verf. begründet seine Ansicht dadurch, dass er anführt, es werde noch jetzt für und gegen die Ansichten gestritten: ob das Iodsilber, wenn unter $AgONO_5$-Lösung belichtet, eine chemische Zersetzung erfährt, oder nur eine physikalische Veränderung, die gewöhnlich als „moleculäre Umänderung" bezeichnet wird, während noch Niemand sie als Inductionserscheinung, die der wirklichen chemischen Zersetzung vorausgeht, be-

zeichnet hat. Selbst aber, wenn eine Zersetzung stattfände, wie von manchen Autoren behauptet wird, so sind doch unsere Kenntnisse über sie äusserst mangelhaft. Denn scheidet sich wirklich Iod aus dem Silberiodide aus, so entsteht die Frage, ob es die vorhandene Silberlösung zersetzt und dann entweder Bildung von Iodsilber, Salpetersäure und Sauerstoff ($AgO,NO_5 + I = AgI + NO_5 + O$) oder unter Bildung von IO_5 und Ausscheidung von N($AgO,NO_5 + I = AgOIO_5 + N$) oder vielleicht noch in anderer Weise — in jedem Falle aber unter Wegnahme von Silber aus der vorhandenen Silberlösung. Da man bis jetzt aber nicht versucht hat, analytische Beweise für eine Zersetzung zu finden, so fehlt den aufgestellten, wenn auch durch gewisse Thatsachen unterstützten Vermuthungen eine wissenschaftliche Begründung.

Dasselbe gilt von einer von Vogel aufgestellten Theorie, nach welcher diejenigen Körper, welche freies Iod leicht absorbiren und dasselbe chemisch binden, sensibilisirend auf Iodsilber wirken, d. h. nach Vogel, dessen Zersetzung veranlassen; allein die Fassung dieses Ausspruches ist höchst unklar, da zwischen Absorbiren und eine chemische Zersetzung erleiden immerhin der wesentlichste Unterschied besteht. Aber auch zu allen von jenem aufgeführten Beispielen fehlen die analytischen Untersuchungen und Belege, deren eine wissenschaftliche Theorie nicht entbehren kann.

Um eine gründliche Lösung der angeregten Frage zu versuchen, stellt sich der Verf. die Aufgabe, folgende drei Punkte einer genauen Erörterung zu unterziehen:

1. welche nachweisbare Veränderung erleidet das Iodsilber im Lichte;

2. welche Veränderung erleidet das reine Iodsilber im Contact mit Lösungen von $AgONO_5$ im Lichte;

3. welche Veränderung erleidet das reine Iodsilber im Contact mit Lösungen von Ferrocyankalium im Lichte.

I. Versuchsreihe: Reines Iodsilber. — A. Die Bildung von Iodsilber kann sowohl erfolgen, indem man die Lösung eines Silbersalzes mit Hydroiod oder mit einem wässerigen Iodmetalle niederschlägt, oder indem man beide Körper direct auf einander wirken lässt. Die Reindarstellung eines absolut reinen Iodsilbers ist kaum zu erreichen, wenn man dasselbe durch Zusammenbringen von $AgONO_5$ und OKI bereitet. Fällt man die Verbindung aus überschüssiger Höllensteinlösung, so hängen derselben Spuren von $AgONO_5$ auf das Hartnäckigste an; durch Niederschlagen von AgI aus überschüssiger KI-Lösung lässt sich nur ein Niederschlag darstellen, der, wenn auch in geringen Mengen, KI enthält, das sich gleichfalls durch Ausstissen mit Wasser schwer entfernen lässt, und auf diesen Thatsachen basirt das verschiedene Verhalten der beiden Lösungen auf das Licht. Es schien von besonderem Interesse, ein absolut reines Iodid darzustellen, und gestützt auf die von Field (*Polyt. Journ. Bd. 160. S. 288*) gefundenen Thatsachen, dass frisch gefälltes AgCl sowohl wie AgBr durch Digestion mit einer concentrirteren Iodkaliumlösung derart zerlegt werden, dass sich

aus denselben AgI erzeugt, während Chlor- resp. Bromlösung in Lösung gehen, verfuhr der Verf. zur Darstellung des reinen AgI folgendermaassen: Es wurde eine grössere Menge durch Zersetzung von $AgONO_5$- Lösung mit KI erhaltenen AgI bei Lichtabschluss in überschüssigem KI aufgelöst, das vollkommen iodsäuerfrei und sonst rein war. Die Lösung wurde nach längerem Stehen filtrirt und dann tropfenweise unter beständigem Umrühren in eine sehr grosse Menge reinen Wassers gebracht. Das hierdurch gefällte Iodsilber wurde durch Decantiren auf das Sorgfältigste gewaschen und getrocknet. Alle diese Operationen wurden unter Lichtabschluss ausgeführt.

Wenn man so dargestelltes Iodsilber der directen Bestrahlung im Sonnenlichte aussetzt, so gewahrt man keine sichtbare Veränderung, und nur die Stellen, an welchen das Licht am intensivsten wirken konnte, färben sich etwas dunkler gelb; und zwar verhält sich die belichtete Verbindung, sämmtlichen Lösungsmitteln und Reagentien gegenüber, vollkommen wie nicht belichtetes Iodsilber: eine chemische Veränderung ist also nicht vor sich gegangen.

Um das Verhalten des reinsten AgI im Lichte zu prüfen, wenn es demselben in sehr dünnen Schichten dargeboten wird, überzog der Verf. eine Glasplatte mit Collodium, das mit reinstem KI versetzt war, brachte dieselbe in eine Lösung von $AgONO_5$ (unter Lichtabschluss), wusch ab, übergoss nun das auf der Platte befindliche AgI mit einer (mit AgI gesättigten) Lösung von KI und liess dieselbe wenigstens 6 Stunden einwirken. Dieses im Collodium höchst fein zertheilte AgI zeigte, bei directem Sonnenlichte (unter einem Negative) lange Zeit und ohne Ausschluss thermetischer Wirkungen belichtet, oftmals sehr deutliche Bilder, aber die Untersuchung liess keine chemische Veränderung nachweisen. Wurde dagegen eine solche Platte im zerstreuten Tageslichte oder im Schatten lange unter einem Negative exponirt, so zeigte sich zwar weder ein sichtbares Bild, noch traten Anzeichen einer chemischen Veränderung ein, jedoch die Stellen der Collodium-Iodsilberplatte, die von dem Licht stärker getroffen waren, eigneten sich vorzüglich das metallische Silber an, welches sich ausscheidet, wenn man auf die Platte eine (Essigsäure haltende) Eisenvitriollösung, mit einigen Tropfen Silberlösung versetzt, bringt.

B. Iodsilber, welches man durch directes Zusammenbringen von höchst fein zertheiltem metallischen Silber und Iod darstellen kann, zeigte kein anderes Verhalten, wie die nach dem beschriebenen Verfahren dargestellte Verbindung; dagegen ergeben sich besondere und theilweise höchst merkwürdige Unterschiede, wenn man Iod auf eine Collodiumschicht einwirken lässt, die höchst fein zertheiltes Ag enthält. Die Darstellung der Platten wurde folgendermaassen bewerkstelligt: Ein mit reinstem KI versetztes Collodium wurde auf eine Platte gebracht, diese in ein Silberbad und mit der anhängenden Lösung sodann einige Stunden dem Tageslichte ausgesetzt und diese dann mit einer (A haltenden) Eisenvitriollösung übergossen. Das auf der Platte befindliche unzersetzte Iodsilber löst man durch KCy auf und wäscht dieselbe höchst vorsichtig ab. Die Analyse eines so dargestellten Silbers

ergiebt dessen vollkommene Reinheit, wenn man nicht zu wenig Essigsäure der Eisenlösung zusetzt und diese nicht zu concentrirt (zweiprocentig) nimmt; sonst enthält es Spuren von schwefelsaurem Eisenoxyd beigemengt.

Wenn man eine solche Platte mit einer geringen Menge Iodwasser oder mit einer Iodkaliumlösung übergiesst, die durch Einleiten von Chlor freies Iod enthält, so wird das vorhandene metallische Silber nicht vollständig in AgI verwandelt. Wäscht man sorgfältig die Iodflüssigkeit ab, und exponirt eine solche Platte in trockenem Zustande unter einem Negative, so erscheint ohne Weiteres (oft nach 20—30 Sec.) ein sichtbares, vortrefflich modellirtes Bild.

Eine genaue Untersuchung dieser Vorgänge ist leider nicht mit Sicherheit zu verfolgen, denn die mehr oder minder starke Undurchsichtigkeit der Collodiumsilberplatten (von denen gerade die am reichsten mit Silber bedeckten, die besten Erfolge geben) gestatten nicht die Einwirkung von Reagentien mit Sicherheit zu beobachten, wobei noch das Vorhandensein des Silbers in metallischem Zustande in Betracht kommt. Doch ist es wahrscheinlich, dass die Entstehung dieser Bilder (s. w. u.) darnach zu erklären ist, dass AgI mit metallischem Ag in Berührung bei der Belichtung Iod ausscheidet, das von demselben aufgenommen wird, während sich Ag_2I bildet.

Eine mit (im Collodium enthaltenem) metallischem Ag bedeckte Glasplatte, deren Silber durch eine reichlich angewendete concentrirte Lösung von Iod in Iodkallium vollständig in AgI verwandelt ist, zeigt bei längerer Belichtung das gleiche Verhalten, wie die direct dargestellten Iodsilberplatten. Eine Iodausscheidung fand merkwürdiger Weise in dem Falle statt, als das Collodium der Platte mit Ricinusöl versetzt war.

II. Versuchsreihe: Iodsilber und Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd. — Das zur Untersuchung verwendete salpetersaure Silber, von allen Verunreinigungen frei, wurde durch sechsmaliges Umkrystallisiren vollkommen säurefrei erhalten. Das zur Lösung gebrauchte Wasser wurde durch Destillation aus einer Glasretorte erhalten, in der noch niemals eine Destillation vorgenommen worden war. Diese Operation wurde dreimal unter den von Bunsen angegebenen Vorsichtsmassregeln wiederholt.

Die durch das Zusammenbringen dieser reinsten Körper erhaltenen Auflösungen zeigten nun bei der Bestrahlung durch Sonnenlicht durchaus keine chemische Veränderung. Weder eine Silberausscheidung, die Vogel beobachtet hat, konnte bei sorgfältigster Untersuchung entdeckt werden, noch auch eine sonstige Veränderung. Die Flüssigkeit blieb wasserklar und neutral.

Da Lösungen von $AgONO_5$ mit Collodiumwolle in Berührung sich möglicher Weise anders verhalten konnten, wurde das vollkommen reine Präparat unter Lichtabschluss in absolutem Alkohol bis zur vollständigsten Sättigung gelöst, dieser mit der Hälfte reinsten Aethers versetzt und nach sorgfältigem Abgiessen von dem hierdurch theilweise

ausgefällten $AgONO_5$ wurde eine genügende Menge Collodiumwolle, die vollkommen chlorfrei war, in das Gemisch gebracht.

Mit diesem Collodium wurden Glasplatten überzogen und diese in eine Auflösung des reinsten $AgONO_5$ gebracht. Nach dem Herausnehmen wurden dieselben stundenlang bis mehrere Tage dem Lichte ausgesetzt, indem das Verdampfen der Flüssigkeit dadurch beseitigt wurde, dass die Platte in einem mit Wasserdampf vollständig gesättigten Glaskasten enthalten war. Jedoch weder eine Abscheidung von Ag, noch sonst eine chemische Veränderung konnte wahrgenommen werden. Auch auf Platten, die in ähnlicher Weise feucht erhalten und mit Hülfe eines Objectivs lange Zeit belichtet wurden, liess sich kein Bild zum Vorschein bringen, wenn über dieselbe eine mit Essigsäure versetzte Eisenvitriollösung gegossen wurde.

Aus diesen Versuchen folgt, dass salpetersaure Silberlösungen bei der Belichtung durchaus keine Zersetzung erleiden. Eine solche lässt sich nur dann beobachten, wenn das $AgONO_5$ Silberoxyd gelöst enthält oder nicht in absolut reinem Wasser aufgelöst war.

Wenn man chemisch reines Iodsilber, mit einer Schicht reinster $AgONO_5$- Lösung bedeckt, den directen Sonnenstrahlen oder längere Zeit dem diffusen Lichte aussetzt, so gewahrt man, dass sich die hellgelbe Farbe des Iods nach und nach in eine dunkelbräunliche umwandelt, die durch das darunterliegende AgI einen Stich ins Grünliche erhält.

Unternimmt man diesen Versuch mit grösseren Mengen Iodsilbers, die der besseren Lichteinwirkung wegen in dünneren Schichten ausgebreitet und öfter vertheilt werden, und verwendet man dabei grosse Mengen von $AgONO_5$- Lösung, so sieht man, dass sich aus der Masse des Iodids bei der durch die Sonne stattfindenden Erwärmung kleine Gasbläschen entbinden. Die Flüssigkeit, vorher vollkommen neutral, nimmt nunmehr nach und nach eine saure Reaction an. Allein trotz aller angewandten Mühe war es unmöglich, eine zu einer quantitativen gasometrischen Analyse genügende Menge jenes Gases zu erhalten, weshalb nur qualitativ der Nachweis geführt werden konnte, dass dasselbe in der That fast vollkommen reiner Sauerstoff ist.

Die Silberlösung, welche zu diesen Versuchen gedient hatte, reagirte entschieden sauer. Durch eigens zu diesem Zwecke angestellte synthetische Versuche wurde erwiesen, dass man mit Hülfe des Lackmuspapieres noch in einer (10 pr. c. enthaltenden) Silberlösung freie Salpetersäure erkennen kann, wenn auf 8—10,000 Th. Flüssigkeit 1 Th. wasserfreier NO_5 zugegen ist. — Die Gegenwart freier Säure in der Silberlösung gestattet aber nur den Schluss, dass diese Salpetersäure ist. Würde bei der Belichtung Iodsäure, d. h. iodsaures Silber gebildet ($2\,AgI + AgONO_5 = Ag_2I + AgO,IO_5 + N$) so würde sich keine saure Reaction beobachten lassen. Demungeachtet wurde eine Prüfung auf IO_5 vorgenommen. Eine grössere Quantität des bestrahlten Iodsilbers mit der Silberlösung wurde in eine genügende Menge Wassers gegeben und bei vollkommenem Lichtabschluss mit NaCl unter Vermeidung eines grösseren Ueberschusses gefällt, die Flüssig-

keit abfiltrirt, zur Trockne gebracht und mit Kohle und kohlensaurem Natron geglüht. Die bekannte Iodreaction mit NO_5 gab in der Masse die vollständige Abwesenheit von Iod zu erkennen. Auch das Erwärmen einer kleinen Menge des Rückstandes, der nicht mit C und NaO,CO_2 behandelt war, mit concentrirter reiner Salzsäure und Einleiten der Dämpfe in Iodkaliumlösung gab ein vollkommen negatives Resultat. Iodsäure ist also nicht vorhanden.

Digerirt man die von der Silberlösung befreite Verbindung zur Entfernung des unzersetzten Iodsilbers mit concentrirterer $NaOS_2O_2$-Lösung, so bleibt in höchst geringen Mengen ein bräunlich schwarzer Körper zurück. Behandelt man denselben mit $NaOCO_2$ + $KOCO_2$ auf C vor dem Löthrohre und zerreibt die Masse, so sieht man deutlich Flitterchen von Ag und die Iodreaction ergiebt in der Lösung der geglühten Masse das Vorhandensein von Iod, obwohl es einige Mal nicht gelang, dasselbe nachzuweisen. Hieraus ergiebt sich, dass das vom Lichte längere Zeit getroffene Iodsilber in eine niedere Verbindungsstufe, in Silberiodür AgI_2 wahrscheinlich umgewandelt wird. — Freies metallisches Silber konnte bei diesem Vorgange nicht entdeckt werden.

Der erhaltene Körper stimmt in seinen Eigenschaften mit der Verbindung überein, die man nach Vogel erhält, wenn man auf Silberchlorür Iodkalium einwirken lässt. Er löst sich, wie es scheint, schwierig in Iodkaliumlösung; wird durch NH_4O nicht verändert oder gelöst, während er einer Behandlung mit concentrirter Salpetersäure nicht widersteht; ob derselbe Sauerstoff enthält, ist nicht mit Sicherheit zu ermitteln. —

Die Veränderung, welche das in einer Collodiumplatte unter $AgONO_5$- Lösung befindliche AgI erfährt, manifestirt sich, wenn die Platte genügend lange feucht erhalten wird, durch ein ohne Weiteres hervortretendes negatives Bild.

Von grosser Wichtigkeit für die theoretische Photographie ist die Veränderung, die das Iodsilber auf einer Collodiumplatte bei sehr kurzer Belichtung unter nicht zu concentrirten oder verdünnten Silberlösungen erfährt. Mikroskopische Besichtigung und chemische Reactionen lassen keine physikalische noch chemische Veränderung der Schicht erkennen, die erst dann hervortritt, wenn eine mit Essigsäure versetzte Eisenvitriollösung darüber gegossen wird. In diesem Falle schlägt sich an den belichteten Stellen metallisches Silber nieder.

Hätte eine bemerkbare Iodausscheidung bei kurzer Belichtung stattgefunden, so müsste ohne Zweifel der Silbergehalt der Lösung verringert worden sein, die mit dem Iodsilber in Berührung war. Die Analysen ergaben:

A. Silberlösung. (mit Iodsilber gesättigt, ohne Belichtung)		B. Silberlösung. (mit Iodsilber gesättigt, nach 15″ Belichtung)	
9,47 p. c. Ag		9,41 p. c. Ag	
9,53 - -		9,49 - -	
Mittel	9,50 p. c.	Mittel	9,45 p. c.

Dass aber trotzdem eine chemische Zersetzung des Iodsilbers stattgefunden hat, ergiebt sich aus Folgendem:

Wenn man eine dem Lichte dargebotene Platte vorsichtig abwäscht und im Dunkeln feucht aufbewahrt, so lässt sich nach tagelangem Liegen dieser Platte ein Bild mit Eisenlösung hervorrufen.

Uebergiesst man eine Platte, die exponirt war, mit unterschwefligsaurem Natron, um das unveränderte Iodsilber aufzulösen, so giebt diese ein Bild mit Eisenvitriollösung und Silber.* Es erscheint aber kein Bild, wenn man diese fixirten Platten mit Iodwasser übergiesst. Dies deutet mit Gewissheit darauf hin, dass sich das Iodsilber durch die Belichtung in eine niedere Verbindungsstufe des Iods mit dem Silber verwandelt hat, die sich durch Iodaufnahme wieder in gewöhnliches Iodid verwandelt.

Uebergiesst man chemisch reines Iodsilber mit einer ganz gesättigten Höllensteinlösung, oder bringt man auf unter verdünnten Lösungen von $AgONO_5$ befindliches AgI ein Stück krystallisirten oder geschmolzenen Silbersalpeters, so scheidet die Verbindung in zerstreutem Tageslichte in kurzer Zeit einen röthlichen, dem Iod höchst ähnlichen Körper aus, welcher dieselbe in dünner Schicht überzieht.

Stellt man den Versuch derart an, dass das unter der concentrirten Silberlösung befindliche AgI direct von den Sonnenstrahlen getroffen wird, so verwandelt sich, aber nur da, wo das Licht direct einwirkt, der röthliche Körper in gelbes Iodsilber, indem dann auch die Flüssigkeit sauer reagirt und freie Salpetersäure enthält. Die Silberlösung wird also durch das Licht durch Iodeinwirkung in AgI, NO_5 und Sauerstoff zerlegt. Eine gleiche Veränderung tritt ein, wenn man dem roth gefärbten Iodide (sammt AgO,NO_5) reines Wasser oder irgend eine wässrige Salzlösung zufügt. Wenn man durch vorsichtiges Verdampfen an der Luftwärme die Masse zum Trocknen bringt und mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff übergiesst, so verändert sich deren röthliche Farbe nicht im Mindesten, und die genannten Körper entziehen derselben auch nicht eine Spur Iods. Erhitzt man die Masse vorsichtig bis über 100°, so sublimirt ebenfalls kein Iod; ja man kann dieselbe bis zum Schmelzen des beigemengten $AgONO_5$ erhitzen, ohne dass die röthliche Farbe verschwindet.

Es gestatten denn auch diese Versuche keine andere Deutung, als dass der aus dem AgI unter concentrirter Silberlösung ausgeschiedene Körper kein Iod, sondern ein Superiodid des Silbers sei.

III. Versuchsreihe: Iodsilber und Ferrocyankaliumlösungen. — Reinstes Iodsilber wurde mit einer wässrigen concentrirten Lösung von Ferrocyankalium bedeckt ins Tageslicht gebracht. Da es nicht möglich war, das Ferridcyankalium neben dem Ferrocyankalium nach der von Lenssen angegebenen und von Mohr verbesserten Methode nachzuweisen, wurde auf den Umstand, dass Ferro- und Ferridcyankalium nicht in absolutem Alkohol löslich sind, während Iodkalium sich darin löst, der qualitative Nachweis gegründet.

* Schnauss, Nachschlagebuch S. 148.

Nachdem das AgI mit CfyK bedeckt der lange dauernden Bestrahlung dargeboten worden war, ward die veränderte schwärzliche Masse mit absolutem Alkohol übergossen. Derselbe wurde nach genügend lange dauernder Digestion, während welcher sich alles Unlösliche abgeschieden hatte, abfiltrirt, und vorsichtig zur Trockne verdampft. Der Rückstand, Spuren von AgI enthaltend, wurde mit vielem Wasser aufgenommen, abermals filtrirt und eingedampft. In dieser Flüssigkeit konnte nunmehr das Vorhandensein von KI mittels der bekannten Reactionen nachgewiesen werden.

Das veränderte, durch sorgfältigstes Auswaschen von Ferrocyankali befreite AgI hinterliess bei der Behandlung mit KI einen Körper, der in seinen Eigenschaften der als Silberiodür bezeichneten Verbindung gleich ist. Es folgt deshalb aus diesen Untersuchungen, dass AgI unter Ferrocyankalium lange belichtet, Iod ausscheidet, indem sich einestheils Silberiodür, anderentheils Ferridcyankalium und Iodkalium bilden.

Auf einer collodionirten Iodsilberplatte sowohl, wie auf einer Collodium-, Brom- oder Iodsilberplatte, die mit concentrirteren Lösungen von CfyK bedeckt sind, erhält man in sehr kurzer Zeit bei einer Belichtung directe negative Bilder. Die bis zu dem Erscheinen des Bildes nothwendige Zeit ist von der zur Bestrahlung dienenden Lichthelle abhängig, wenn der Versuch unter gleichen Umständen angestellt worden.

Ebenso lassen sich nach einer sehr kurz andauernden Belichtung einer Platte von Iodsilber und Ferrocyankalium Negative herstellen, wenn man das Ferrocyankalium von der Platte entfernt, und diese mit einer mit Silber versetzten Pyrogallussäurelösung oder einer mit Silber versetzten Eisenvitriollösung übergiesst. (*Sitzungsber. d. Wiener Akad. Bd. 52. Heft 5. S. 655.*)

Ueber die Reductionsproducte der Mekonsäure und ihrer Abkömmlinge,

von Jos. v. Korff.

Die Mekon-, Komen- und Pyromekonsäure werden von Natriumamalgam reducirt und liefern wasserstoffreichere Substanzen, von denen aber nur die Hydromekon- und die Hydrokomensäure untersucht werden konnten.

Hydromekonsäure. — Trägt man zu in Wasser suspendirter Mekonsäure allmälig Natriumamalgam ein, so bildet sich diese Säure unter ziemlich starker Erwärmung. Wenn eine neutralisirte Probe der Flüssigkeit sich mit Eisenchlorid nicht mehr roth färbt, wird die alkalische Lösung mit Essigsäure genau neutralisirt, filtrirt und mit basisch-essigsaurem Bleie gefällt, dem man zweckmässig noch einige Tropfen Ammoniak zusetzt. Mit Schwefelwasserstoff erhält man aus dem ausgewaschenen Niederschlage die wässrige Lösung der Säure, welche

durch Eindampfen eine syrupartige Consistenz annimmt. Die Hydromekonsäure zeigt selbst bei längerem Stehen keine Spuren von Krystallisation; sie ist leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslich und wird aus der Lösung in letzterem durch Aether in Flocken gefällt, die an der Luft bald zerfliessen. Sie reagirt stark sauer und schmeckt herb und säuerlich; beim Erhitzen liefert sie keine Destillationsproducte, sondern zersetzt sich ganz und gar.

Die Hydromekonsäure ist eine sehr beständige Substanz und wird weder von Salpetersäure, noch von Brom angegriffen. Sie ist zweibasisch und liefert Salze, die wie sie selber keine Spur von Krystallisation zeigen. Bei diesem höchst ungünstigen Verhalten war es unmöglich, die Zusammensetzung der Säure mit Bestimmtheit festzustellen; indessen werden die folgenden Zahlen es sehr wahrscheinlich machen, dass die Säure durch Addition von 6 H zu Mekonsäure entstanden ist, also die Zusammensetzung $C_7H_{10}O_7$ besitzt.

Hydromekonsaures Silber, durch Fällen der mit Ammoniak neutralisirten Säure durch salpetersaures Silber erhalten, bildet einen weissen, körnigen Niederschlag, der in vielem Wasser, in Ammoniak, Kalilauge, Salpetersäure, sowie auch in einem Ueberschusse der Säure selbst löslich ist. In Alkohol ist er unlöslich und wird daher auch am besten mit diesem ausgewaschen. Durch Kochen der ammoniakalischen Lösung erhält man einen Silberspiegel. Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz ergab Zahlen, welche mit der Formel $C_7H_8Ag_2O_7$ + aq. übereinstimmen (gef.: 19,7 — 19,8 — 20,45 C, 2,56 — 2,47 — 2,5 H, 50,0—49,94 Ag; ber.: 19,6 C, 2,1 H, 50,3 Ag).

Hydromekonsaures Blei fällt beim Vermischen von basisch-essigsaurem Blei mit der annähernd durch Ammoniak neutralisirten Säure als weisser, amorpher, ziemlich schwerer Niederschlag zu Boden. In Wasser ist derselbe schwer, in Ammoniak nicht löslich. Ein Ueberschuss von basisch-essigsaurem Blei oder von Säure löst ihn, in viel grösserem Maase besitzen aber essigsaures Kali und essigsaures Natron diese Eigenschaft, so dass man bei der Darstellung die Bildung dieser Salze vermeiden muss. Das Bleisalz enthält Krystallwasser, welches erst bei 150° fortgeht. Die Wasserbestimmung ergab 4,6 und 4,0 p. c. Die Formel $C_7H_8Pb_2O_7 + Pb_2O + 3$ aq. verlangt 4,1 p. c. Wasser. Die Analyse des getrockneten Salzes ergab: 13,23 — 13,28 — 13,2 C, 1,21 — 1,2 — 1,22 H, 65,4 — 65,4 — 95,7 Pb. Die Formel des wasserfreien Salzes verlangt: 13,25 C, 1,26 H, 65,3 Pb.

Hydromekonsaures Barium ist ein amorphes, in Wasser leicht, in Alkohol unlösliches Pulver. Man erhält es durch Vermischen der Säure mit Barytwasser, Entfernen des überschüssigen Baryts mittelst Kohlensäure und Fällen mit Alkohol. Es enthält 4 aq., welche bei 150° fortgehen. Berechnet 9,5 p. c., gef. 8,8 p. c. Krystallwasser. Die Analyse des getrockneten Salzes ergab: 23,6 — 23,8 C, 2,6 — 2,7 H, 41,1 — 41,4 Ba, die Formel verlangt 24,6 C, 2,2 H, 40,2 Ba.

Der zu hoch gefundene Bariumgehalt rührt wahrscheinlich von der Bildung eines basischen Salzes her. Die vorstehenden Zahlen zeigen, dass in der Hydromekonsäure 2 At. Wasserstoff vorzüglich leicht durch

Metalle ersetzt werden können. Die Zusammensetzung des Bleisalzes lässt es aber als zulässig erscheinen, im Ganzen 4 vertretbare Wasserstoffe in derselben anzunehmen, da man die Formel des letzteren Salzes auch $C_7H_6Pb_4O_7 + H_2O$ schreiben kann. Es würde dieses Verhalten für die Formel: $\left.\begin{matrix}C_7(HO)O_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$ der Mekonsäure und $\left.\begin{matrix}C_7H_6(HO)O_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$ der Hydromekonsäure sprechen.

Um die Existenz der HO Gruppe in der Mekonsäure nachzuweisen, wurde dieselbe mit Iodwasserstoffsäure erhitzt. Es trat aber keine Reduction ein, dies Reagens wirkte wie Salzsäure und spaltete die Mekonsäure einfach in Kohlensäure und Komensäure. Auf Hydromekonsäure wirkt HI gar nicht ein. Anilin wirkt beim Erhitzen ebenfalls spaltend auf die Mekonsäure ein, indem sich komensaures Anilin $C_6H_4(NC_6H_7)O_5$ bildet, während in der Kälte schön krystallisirendes mekonsaures Anilin $C_7H_4(NC_6H_7)_2O_7$ entsteht.

Hydrokomensäure. — Natriumamalgam wirkt unter starker Erwärmung auf die in Wasser suspendirte Komensäure unter Bildung einer Hydrosäure. Man trägt zur Darstellung derselben unter Abkühlung so lange Natriumamalgam ein, bis eine neutralisirte Probe sich nicht mehr mit Eisenchlorid roth färbt, neutralisirt mit Essigsäure, fällt mit Ammoniak und basisch-essigsaurem Blei, zersetzt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat ein. So erhalten bildet die Hydrokomensäure einen gelblichen Syrup, der keine Neigung zur Krystallisation besitzt, in Wasser leicht löslich ist und daraus durch Alkohol in an der Luft zerfliesslichen Flocken gefällt wird. Sie reagirt stark sauer, giebt mit Eisenchlorid wie die Hydromekonsäure keine Färbung, und zersetzt sich beim Erhitzen vollständig. Das Silbersalz, durch Fällen der mit Ammoniak neutralis. Säure durch salpeters. Silber erhalten, bildet einen weissen, amorphen Niederschlag, der in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich ist. Gegen das Licht ist derselbe nicht so empfindlich wie das hydromekonsaure Silber, beim Erhitzen der ammoniakalischen Lösung bildet sich aber ein Silberspiegel. Die Analyse ergab keine übereinstimmenden Zahlen, für die Kohlen- und Wasserstoffbestimmung passt die Formel $C_6H_6Ag_2O_5$ noch am besten, d.h. eine Addition von 4 At. H zur Komensäure.

Die Bromkomensäure wird ebenfalls sehr leicht zu Hydrokomensäure reducirt und eignet sich wegen ihrer leichten Darstellung sehr wohl zur Bereitung der letzteren. Aus der so erhaltenen Säure wurde ein Bleisalz dargestellt, welches zwei Pb enthielt, aber wegen Mangels an Material nicht vollständig untersucht werden konnte. Pyromekonsäure wird ebenfalls von Natriumamalgam reducirt, die dabei entstehende Substanz ist aber noch weniger zur Untersuchung geeignet, als die eben besprochenen, da zu den mangelnden physikalischen Eigenschaften noch die chemische Indifferenz der Pyromekonsäure hinzukommt.

Die Schwierigkeit der Untersuchung und die Kostbarkeit des Materials haben die weitere Fortführung dieser Arbeit unmöglich gemacht; es ist indessen jedenfalls durch dieselbe bewiesen, dass die Mekonsäure

und ihre Derivate zu der Classe der wasserstoffärmeren ungesättigten Verbindungen aus der Gruppe der Fettkörper gehört. (*Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd. 138. S. 191. Mai 1866.*)

Ueber Portland-Cäment,

von A. Winkler.

Seit der Verf. seinen letzten Aufsatz über die Erhärtung der Portland-Cämente (*Centralbl. 1865. S. 298*) veröffentlicht, hat Feichtinger einen zweiten Aufsatz gegen W.'s Ansicht über die Zusammensetzung und das Erhärten des Portland-Cäments gebracht. Ferner sind in neuester Zeit von Heldt (*Centralbl. 1865. S. 372 und 857*) und von Fremy (*Centralbl. 1865. S. 808*) neue Theorien über denselben Gegenstand aufgestellt worden. Der Verf. giebt im Folgenden zuerst eine kurze Vergleichung dieser Theorien mit der von Fuchs'schen und der seinigen und geht dann berichtigend auf den Aufsatz F.'s ein.

Nach v. Fuchs enthält frischer Cäment freie Kieselsäure oder kalkarme Silicate mit weniger Kalk, als im Wollastonit ($3\,CaO, 2\,SiO_3$) vorhanden ist, und mit etwas vorhandener Thonerde als Basis; ausserdem freien Kalk. Unter Wasser erfolgt Verbindung des freien Kalkes mit der Kieselsäure oder den Silicaten zu einem zeolithartigen Körper, der wahrscheinlich nicht mehr Kalk enthält, als Wollastonit. Zu bemerken ist, dass v. Fuchs mit Portland-Cäment nicht experimentirt hat.

Nach Heldt sind im frischen Cäment basische Silicate und die Thonerde als Säure vorhanden, und freier Kalk. Unter Wasser verbindet sich der freie Kalk mit den basischen Silicaten zu dem Doppelsilicat $\{3\,CaO, 1\,SiO_3 + 3\,aq.\} + (2\,CaO, 1\,SiO_3 + 2\,aq.)$ Es wird nachgewiesen, dass das auf nassem Wege dargestellte Silicat $3\,CaO, 2\,SiO_3$ noch freien Kalk unter Erhärten bindet, dass aber alle auf trockenem Wege dargestellten Kalksilicate mit freiem Kalke nicht oder nur sehr langsam erhärten. Nicht speciell mitgetheilt ist, ob das Silicat $3\,CaO, 2\,SiO_3$, wenn es für sich oder mit freiem Kalke gemengt, der Temperatur unterworfen worden wäre, bei welcher Portland-Cäment gebrannt wird, noch erhärtungsfähig bleibt, v. Fuchs führt nämlich an, dass Wollastonit, ebenfalls $3CaO, 2SiO_3$, weder vor noch nach dem Glühen Kalk bindet und erhärtet.

Nach Fremy besteht frischer Cäment aus freiem Kalke, den Silicaten $2CaO, SiO_3$ oder $3CaO, 2SiO_3$ und den Kalkaluminaten CaO, Al_2O_3; $2\,CaO, Al_2O_3$; oder $3\,CaO, Al_2O_3$. Die Aluminate erhärten unter Wasser, indem sie sich hydratisiren, die Silicate, indem sie freien Kalk und Wasser binden. Die hierbei unter Wasser entstandenen Silicate sind nicht untersucht. Nach des Verf. Ansicht enthält frischer Portland-Cäment Kalksilicate mit wenigstens 3 Aeq. Kalk auch 1 Aeq. Kieselsäure. Der Kalkgehalt kann aber noch höher steigen. Die Thonerde vertritt Kieselsäure.

Unter Wasser erfolgt dann eine Abscheidung von Kalk gleichzeitig mit der Wasserbindung desselben. Im erhärteten Cäment ist demnach weniger basisches Kalksilicat und Kalkaluminat vorhanden, und neben diesen krystallinisch abgelagertes Kalkhydrat. Ausser den früheren Versuchen, aus denen der Verf. diese Ansicht erhalten hat, führt er noch folgenden an: Ein 8 Wochen unter Wasser erhärteter käuflicher Cäment wurde gelinde geglüht und zerfiel dann an der Luft liegend langsam zu Pulver, oder löschte sich, mit Wasser vorsichtig befeuchtet unter starkem Erhitzen gleich hydraulischem Kalk. In dem gelinde geglühten Producte ist also jedenfalls viel freier Kalk enthalten. Mengt man nun mit dem erhaltenen Pulver noch 10 p. c. thonfreie Kreide und etwa 5 p. c. aufs feinste geriebenen Flussspath und glüht sehr stark bis zur Sinterung, so erhitzt sich die wieder pulverisirte Masse unter Wasser nicht, sondern erhärtet. Anstatt Kreide und Flussspath kann man auch nur 5 p. c. Fluornatrium beimengen.

Kohlensaure Alkalien beizumengen, wurde vermieden, weil diese zerlegend auf die Silicate wirken können. Die zu brennenden Proben werden zwischen Holzkohlen oder schon glühende Coaks gebracht, um Schwefelverbindung zu vermeiden; und die richtige Hitze wird in der Weise gefunden, dass man die Probe so oft stärker glüht, bis das dargestellte Pulver unter Wasser nicht mehr aufschwillt und zerfällt, sondern erhärtet. Von den zugesetzten Alkalien verdampft der grösste Theil. Durch dieses zweite stärkere Brennen kann nur die Wiedervereinigung des im gelinde geglühten erhärteten Cäment vorhandenen freien Kalkes mit den Silicaten bewirkt worden sein, wobei sehr basische Silicate entstehen mussten. Da nun v. Fuchs nachgewiesen hat, dass Wollastonit nicht mehr Kalk unter Wasser bindet, und der Verf. gefunden hatte, dass Portland-Cäment an Wasser so lange Kalk abgiebt, bis nur noch ein an Kalkgehalte dem Wollastonit ungefähr gleiches Silicat vorhanden ist, so hatte W. angenommen, dass überhaupt unter Wasser kein Kalksilicat mit höherem Kalkgehalte existirt und daher das sehr basische Silicat des Portland-Cämentes auch dann in freien Kalk und weniger basisches Silicat zerfällt, wenn das vorhandene Wasser nicht ausreicht, um den abgeschiedenen Kalk zu lösen. Das abgeschiedene Kalkhydrat lagere sich vielmehr krystallinisch ab und bewirke dabei das Verwachsen. Heldt hat indess neuerdings nachgewiesen, dass noch das Silicat $5\,CaO, 2\,SiO_3 + 5$ aq. mit viel mehr Kalk, als Wollastonit enthält, unter Wasser besteht und nur in Berührung mit viel Wasser zerfällt. Aber auch neben diesem Silicate $5\,CaO, 2\,SiO_3 + 5$ aq. müsste im erhärteten Cäment noch viel freier Kalk vorhanden bleiben, da sehr gute Cämente 4 Aeq. Kalk auf 1 Aeq. $SiO_3 + Al_2O_3$ enthalten. Von je 8 Aeq. Kalk des Cämentes wären dann etwa 5 als freier Kalk vorhanden gewesen, und 3 auch frei geblieben. Bei so viel freiem Kalke hätte sich der Cäment mit Wasser unter Erwärmen und Zerfallen löschen müssen. Der Verf. hält daher immer noch seine Ansicht für richtig, dass im Portland-Cäment stets aller oder doch nahezu aller Kalk gebunden ist, und unter Wasser sich ein Theil nach und nach, ohne gelöst zu werden, abscheidet und krystallinisch ablagert.

Welches aber auch der chemische Process wäre, der das Erhärten vermittelt, so ist der chemische Process doch niemals identisch mit dem Erhärtungsprozesse; denn das Erhärten geschieht erst durch das Aneinanderlagern derjenigen Moleküle, welche das Resultat des chem. Processes sind, also der basischen Silicatmoleküle an ganz gleiche basische Silicatmoleküle, oder der Moleküle von hydratisirtem Kalkaluminate an eben solches, oder von Kalkhydrat an Kalkhydratmoleküle, stets also in Folge der Anziehung gleicher Moleküle, wie bei der Krystallbildung; der chemische Process ermöglicht demnach nur das Erhärten, d. h. das Verwachsen der Cämentpulvertheilchen und Sandtheilchen zu einer zusammenhängenden Masse, dadurch, dass die neu entstandenen Moleküle so weit beweglich sind, dass sie nicht sämmtlich in den Cämentpulvertheilchen, aus denen sie herstammen, liegen bleiben, sondern sich zwischen diese und an den Sand lagern und dadurch eine Verkittung bewirken. Diese vorübergehende Beweglichkeit der Moleküle ist unläugbare Thatsache. Eine vorübergehende Lösung aber ist nicht nothwendig; dagegen hat der Verf. sich ausdrücklich im Jahre 1858 ausgesprochen.

Wie sich aus der Vergleichung der verschiedenen kurz mitgetheilten Theorien ergiebt, ist für die Gültigkeit der Theorie v. Fuchs, welche Feichtinger vertritt, nicht der Beweis der Anwesenheit von freiem Kalke im Portland-Cämente zu führen, denn freien Kalk nehmen auch Fremy und Heldt an, sondern es sind vorzugsweise die kalkarmen Silicate, oder die freie Kieselsäure nachzuweisen, welche v. Fuchs im frischen Cämente annimmt. In Bezug auf die Versuchsmethode Feichtinger's weist der Verf. darauf hin, dass dieselbe nur ein Gemenge von sehr verschiedenartigen Silicaten liefert; denn es bleibt sowohl bei mehrstündiger Behandlung des Cäments mit concentrirter Lösung von kohlensaurem Ammoniak, als auch bei 9 Tage langer Digestion mit höchst concentrirter Lösung von kohlensaurem Kali ziemlich ein Drittheil der Cämentmasse, nämlich die durch Schlämmen und Reiben mit den Fingern getrennt zu erhaltenden sandartigen gröberen Theilchen, so unverändert, dass sie nach schnellem Trocknen, fein gerieben, wohl etwas langsamer, aber eben so gut erhärten als die ursprüngliche Cämentmasse.

Die Verwahrung Feichtinger's gegen falsche Auffassung kann der Verf. ebenfalls nicht unberichtigt lassen. Er hat in seiner Erwiederung geschrieben, dass der Schluss Feichtinger's frischer Cäment enthalte freie Kieselsäure, irrig sei. Feichtinger, hatte allerdings gesagt, frischer Cäment enthalte freie Kieselsäure oder Silicate, da aber von diesen Silicaten keine Zusammensetzung angegeben ist und dieselben als gleich wirkend mit freier Kieselsäure betrachtet werden, so hat sich der Verf. nur an den bestimmten Begriff der freien Kieselsäure gehalten und deren Anwesenheit bestritten. Das Vorhandensein des freien Kalkes bewiese, wie erwähnt, noch nicht die Gültigkeit der Theorie v. Fuchs. Freie Kieselsäure aber und solche Silicate, wie v. Fuchs verlangt, sind im Portland-Cämente nicht vorhanden, und wenn der Verf. demnach

vorzugsweise die Anwesenheit von freier Kieselsäure bestritten hat, so liegt darin sicher keine falsche Auffassung der Worte Feichtinger's. (*Polytech. Journ. Bd. 178. S. 221.*)

Kleine Mittheilungen.

Einwirkung des Chlorbenzoyls auf Bernsteinsäureäther, von K. Kraut. Ein Gemisch beider Flüssigkeiten nach gleichen Atomen erleidet beim Destilliren nur zum kleinsten Theile eine Zersetzung, aber erhitzt man es im zugeschmolzenen Rohre auf 250°, und lässt nach einigen Stunden erkalten, so zeigt sich die Flüssigkeit gebräunt und mit Krystallen erfüllt; auch entweicht beim Oeffnen ein Gas, welches an der grüngesäumten Flamme seinen Chlorgehalt verräth. Die Krystalle lassen sich durch Auspressen, Zerreiben, Abwaschen mit Aether und Umkrystallisiren aus absolutem Weingeiste reinigen; sie schmelzen bei 119°* und zeigen die Eigenschaften sowie die Zusammensetzung des Bernsteinanhydrids (gef. 47,65 — 48,05 C, 4,17—3,88 H; ber. 48 C, 4 H). War die Zersetzung, wie hiernach zu erwarten, nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4C_2O_2 \\ 2\,C_2H_5 \end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} C_2H_4C_2O_2 \\ O \end{matrix}\right\}$$

verlaufen, so musste die von den Krystallen getrennte Flüssigkeit Benzoëäther enthalten. In der That entwickelte sie nach dem Waschen mit Kalilauge den Geruch des Benzoëäthers, und schied ein Oel ab, aus welchem durch Auflösen in Salpeterschwefelsäure und Fällen mit Wasser die charakteristischen Krystalle des Nitrobenzoëäthers erhalten wurden. *(Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 137. S. 254. Febr. 1866.)*

Chemisch-technische Untersuchung der Gerstenmalzkeime, von Dr. Joh. Karl Lermer. Diese Untersuchung hat in den Malzkeimen die Gegenwart einer bedeutenden Anzahl organischer Bestandtheile constatirt, nämlich nicht weniger als 11 Säuren und 9 sog. indifferente Stoffe.

Säuren.	Indifferente Stoffe.
Aepfelsäure	Asparagin
Ameisensäure	Bitterstoff
(Asparaginsäure)	Cholesterin
Bernsteinsäure	grüner Farbstoff
Citronensäure	fettes Oel
Essigsäure	Gummi
eine fette Säure	Harz
eisengrünende Gerbsäure	Wachs
Milchsäure	Zucker
Oxalsäure	
Propionsäure.	

Unter diesen konnten einige schon im Voraus vermuthet werden, und nehmen daher kein besonderes Interesse in Anspruch; andere dagegen erscheinen unerwartet und verdienen aus diesem Grunde Beachtung.

Mit Ausnahme der Asparaginsäure glaubt der Verf. alle übrigen in den Malzkeimen gefundenen Stoffe als darin präexistirend annehmen zu dürfen. Die Asparaginsäure, ein Umwandlungsproduct des Asparagins, wurde wahrscheinlich erst in den Auszügen erzeugt, denn sie kommt nicht früher, als mit dem Verschwinden des Asparagins zum Vorscheine, und zwar als Magnesiasalz, letzteres offenbar dadurch erzeugt, dass das aus dem Asparagin zunächst hervorgegangene asparaginsaure Ammoniak sich mit irgend einem leichtlöslichen Magnesiasalze umsetzte.

Einige Stoffe konnten wegen ihrer geringen Menge und ihres wenig charakte-

* Die Angabe von d'Arcet in *Gmelin's Handb. V, 276*, dass das Bernsteinanhydrid bei 145° schmilzt, hat der Vrf. durch directe Siedepunktsbestimmungen mit durch Chlorphosphor aus Bernsteinsäure dargestelltem Anhydrid widerlegt, er fand den Schmelzpunkt 119,8 — 119,3 — 119,7.

rischen Verhaltens vorläufig nur als vorhanden angesehen werden, wie z. B. der Bitterstoff, der grüne Farbstoff, das Harz. Der Verf. wird sie aber bei seinen weiteren Studien über die Materialien und Producte des Bierbrauerei-Betriebes nicht ausser Acht lassen. *(Polyt. Journ. Bd. 179. S. 71.)*

Analyse des Wassers des rothen Meeres, von Robinet und J. Lefort. 1 Liter dieses Wassers hinterlässt beim Eintrocknen 45,38 Gr. fester Bestandtheile. Sein spec. Gew. ist 1,0306. Diese Zahlen sind etwas höher, als die, welche sich aus der Analyse des Mittelmeerwassers ergeben haben. Der Rückstand besteht aus:

Chlornatrium	30,30 Gr.
Chlorkalium	2,88 -
Chlormagnesium	4,04 -
Bromnatrium	0,06435 Gr.
schwefels. Kalk	1,79 Gr.
- Magnesia	2,74 -
kohlens. Natron, Chlorammonium	Spuren
	41,81435.

(Compt. rend. T. 62. p. 436. Févr. 1866.)

Kobalt- und Nickelgehalt des Eisens, von O. L. Erdmann. In einem Stücke von angeblich gediegenem Eisen, das zum grössten Theile aus Eisenoxydhydrat bestand, aber auch sehr viel metallisches Eisen enthielt, fand der Verf. etwas Kobalt. Gegen den meteorischen Ursprung sprach das Vorkommen kleiner Theilchen von organischer Substanz mit Holzstructur in der Masse. Auch Sandkörner und Hornsteinfragmente fanden sich darin. Nachdem der in Rede stehende Körper schliesslich als künstlich durch Zusammenrosten alter Eisendrehspäne erkannt worden war, nahm der Verf. hiervon Veranlassung, in Eisenerzen und verschiedenen Eisensorten des Handels nach Kobalt und Nickel zu suchen. In den meisten Fällen ist es ihm auch geglückt, deutlich Kobalt nachzuweisen, während in Bezug auf Nickel nicht immer sichere Resultate erhalten wurden. Gegenwärtig ist Weiske in des Verf. Laboratorium mit einer Arbeit über diesen Gegenstand beschäftigt.
(Journ. f. prakt. Chem. Bd. 97. Heft 2. S. 120. 1866.)

Sogenanntes Naphtabraun für die Färberei. Das de Laire'sche Anilinbraun wird selten vom Färber verlangt; einer grösseren Anwendung dagegen erfreut sich bereits ein anderes Braun, welches unter dem Namen Naphtabraun einen billigen, aber geschätzten Handelsartikel abgiebt. Es ist dieser Farbstoff nichts Anderes, als ein nicht oder mangelhaft gereinigtes Fuchsin, welches in beliebiger Form geliefert und mit 1—1½ Thlr. pr. Pfund berechnet wird. Um diesen Farbstoff zu lösen, verfahre man folgendermaassen: Man rühre 1 Pfund festes Naphtabraun mit 2 Pfd. Essigsäure zu einem gleichmässigen Breie zusammen und bringe diese Mischung in einen Kessel, in welchem man 100 Pfd. Wasser zum Kochen gebracht. Man lasse nun circa 10 Minuten sieden, dann erkalten, filtrire und verwende die filtrirte Flüssigkeit allein oder mit anderen Farbstoffen gemischt zum Färben. Bedauerlich ist, dass die mit Naphtabraun hergestellten Farben nicht echt sind, auch klagen mehrere Drucker über Abfärben der braunen Zeuge; da es jedoch möglich ist, ein helles Carmoisinbraun mittels Naphta zu erzeugen, was früher nur durch Anwendung von Orseille, Orseille-Extract oder Persio, oder von Rothholz mit Alaunsud gelang, und da sich ferner die mit dem neuen Braune versehenen Zeuge durch Fülle und Schönheit der Nüancen hervorthun, so wird das Naphtabraun gewiss bald eine ausgedehnte Anwendung finden, zumal der Preis ein verhältnissmässig sehr billiger ist. (Dr. Max Vogel in seinem Werke: *„Die Entwicklung der Anilin-Industrie. S. 88.)*

Ueber Weil's Methode zum Verkupfern des Gusseisens, nach A. Payen. Dem von Weil *(Centralbl. 1865. S. 746)* beschriebenen Verfahren zum Verkupfern gusseiserner Gegenstände stellt Payen das Zeugniss unbedingter Brauchbarkeit aus. Zur Prüfung desselben wurden in einem aus Steinzeug bestehenden Gefässe 750 Grm. Seignettesalz in 4 Liter Wasser gelöst und 400 Grm. käufliches Aetznatron hinzugefügt. Hiermit vermischte man eine Lösung von 175 Grm. Kupfervitirol in 1 Liter Wasser und erhielt so ein alkalisches Kupferbad, welches bei 20° am Bau-

mé'schen Aräometer 19° zeigte. Die zu verkupfernden Gegenstände wurden folgendermaassen präparirt. Filtrirtes Seinewasser wurde mit eben soviel Schwefelsäure versetzt, dass die Flüssigkeit 2° B. zeigte. (Noch bessere Resultate erhält man, wenn man das Wasser mit 8—10 p. c. Schwefelsäure versetzt.) Die Gegenstände wurden dann 10 Minuten bis $^1/_4$ Stunde darin liegen gelassen, hierauf in eine schwache Aetznatronlauge (von 1° B.) gelegt, am anderen Tage aus letzterer entfernt, mit einer Kratzbürste aus Eisendraht gebürstet, mit dünnem Zinkdrahte umwickelt und mittels dessen im alkalischen Kupferbade aufgehängt. Nach 1, 2 und besser nach 3tägiger Eintauchung waren die Gegenstände schön verkupfert. Sie wurden mit Wasser abgespült und mit einer Kratzbürste aus Messingdraht sehr stark gebürstet, wobei auch nicht das geringste Kupferplättchen sich ablöste *(Bulletin de la société de l'encouragement 1865. 8. 649.)*

Nachweisung der Krappverfälschung, von Pimont, Müller und Bennet. Nach zahlreichen Versuchen, ein sicheres Mittel zu finden, Verfälschungen des Krapps nachzuweisen, empfehlen die Genannten ein Verfahren, dessen Grundzüge in Folgendem beruhen: 5 Grm. des zu untersuchenden Krapps werden mit 65 Grm. destillirten Wassers von 50° und 35 Grm. käuflichen Alkohols behandelt; dasselbe geschieht gleichzeitig mit reinem Krapp. Nach einer Viertelstunde filtrirt man und taucht in das Filtrat Streifen von Filtrirpapier, die man nachher trocknen lässt. Behandelt man dann diese Streifen mit verschiedenen Reagentien, so entstehen Färbungen, die je nach den Verfälschungen, welche der Krapp erlitten hat, verschieden sind. Man kann allerdings so nur fremde Farbstoffe nachweisen; Zusätze aber, die nur zur Erhöhung des Gewichtes gemacht sind, ohne Farbstoffe zu sein, kommen sehr selten vor und lassen sich auf andere Weise leicht nachweisen. Alle bis jetzt vorgekommenen Verfälschungen lassen sich durch folgende 5 Reagentien erkennen:

1. Essigsaures Kupferoxyd, erhalten durch 10 Grm. schwefelsaures Kupferoxyd, 10 Grm. essigsaures Bleioxyd, 100 Grm. Wasser;
2. Chlorzinn, erhalten aus 20 Grm. Zinnchlorür, 5 Grm. Salzsäure, 100 Grm. Wasser;
3. 10proc. Lösung von salpetersaurem Silberoxyd;
4. - - - Eisenvitriol;
5. - - - krystallisirter Soda.

Man bringt diese Reagentien auf die Papierstreifen mittels einer Art Pinsel, den man durch Zusammenbrechen von Filtrirpapier auf 1 Centim. Breite, und Ueberziehen desselben mit feinem Leinen darstellt, und lässt dann die Streifen, am besten gegen Luft geschützt, trocknen. Zur Vergleichung stellt man sich Normalscalen dar, indem man reinen Krapp mit je 10 p. c. der verschiedenen Verfälschungsmittel versetzt, und diese Mischung wie angegeben behandelt; eine Beschreibung der Nüancen, welche die verschiedenen Zusätze geben, theilen die genannten Beobachter nicht mit. *(Deutsche Industriezeitung No. 35. 1865.)*

Ueber ein Blau, welches durch Reduction der Chloroxynaphtalsäure entsteht, von Horaz Köchlin. Chloroxynaphtalsaures Natron wird in alkalischer Lösung mit feinpulverigem Zink gekocht; nach 15—20 M. hat die Lösung eine blassgelbe Farbe angenommen. Man decantirt und setzt Ammoniak zu, worauf die Flüssigkeit nach einigen Stunden eine schön grüne Farbe annimmt. Man neutralisirt mit einer Säure, es scheiden sich braune Flocken ab, welche man auswäscht und trocknet. Der so erhaltene Körper erscheint in trockenem Zustande grün, und besitzt einen metallischen Reflex. Er ist in Wasser unlöslich, in kochendem Anilin mit rother, in conc. Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich, und wird aus letzterer Lösung durch Wasser mit violetter Farbe ausgefällt. Die Lösung in Alkohol ist violet und nimmt mit Wasser verdünnt schöne blaue Farbe an, welche durch Säuren in Roth übergeht. Die ammoniakalisch-alkoholische Lösung ist im durchfallenden Lichte blau, im reflectirten carminroth. Seide, Wolle und mit Eiweiss gebeizte Baumwolle werden durch verdünnte Lösung blau, durch mit Säure versetzte roth gefärbt. *(Bull. de la Soc. ind. de Mulh. T. 35. p. 438. Nov. 1865.)*

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 33. Neue Folge. 11. Jahrg. 4. August 1866.

Inhalt. Ueber die Atomwärme, von GUSTAV SCHMIDT. — Ueber natürliches und künstliches Kupferwismutherz, von R. SCHNEIDER. — Directe Glaspositive, von H. SCHWARZ in Graz. — Ueber die Erfahrungen und Fortschritte mit dem Bessemern, nach TUNNER. — Prüfung auf Schellack, von S. SCHAFRINGER. — Verfahren, alle Oelfarben und Lacke schnell trocknend zu machen, von Dr. FR. JÜNEMANN. — Ueber ein neues Unterscheidungsmittel von Rohr- und Traubenzucker, von J. NICKLÈS. — Ueber das Dubrunfaut'sche Verfahren der Zuckergewinnung aus Melasse mittels Baryt, von Dr. C. STAMMER. — Zur Unterscheidung künstlich gefärbter Rothweine von echten, von A. PHILIPPS. — Zur näheren Kenntniss des Nobel'schen Sprengöls, von Dr. K. LIST. — Blaue Färbung der Wasserstofflamme durch Schwefel, von W. F. BARRÈT.

Ueber die Atomwärme,

von GUSTAV SCHMIDT.

Das Dulong-Petit- und Naumann'sche Gesetz lässt sich in der allgemeinen Form darstellen:

$$q\,c = a\,n$$

Es bedeutet in dieser Gleichung:

q das Gewicht eines Aequivalentes oder eines Molekülś einer in fester oder in gasförmiger Form untersuchten chemischen Verbindung;

c die Wärmecapacität derselben bei constantem Drucke (die spec. Wärme);

a einen erfahrungsmässig zu bestimmenden numerischen Coëfficienten, welcher für alle festen Verbindungen denselben Werth a_1, und für alle gasförmigen denselben Werth a_2 besitzt;

n die Charakteristik der Verbindung, gebildet aus der Summe der Characteristica sämmtlicher in der Verbindung erscheinenden Atome. Die Charakteristik eines jeden Atoms ist eine ganze Zahl, welche in allen Verbindungen von gleichem Aggregatzustande denselben Werth besitzt, jedoch für die zwei genannten Aggregatzustände im Allgemeinen verschieden ist.

Ueber die spec. Wärme der flüssigen Verbindungen sind noch nicht genügend viele brauchbare Versuchsdaten bekannt, um ein empirisches Gesetz aufstellen zu können.

In obiger Form wurde das Dulong-Petit'sche Gesetz vom Verf. zuerst für gasförmige Körper (*Sitzungsb. d. Wien. Akad. d. Wiss. Bd. 139. S. 41*) auf Grund einer Abhandlung von Bödeker („*Die gesetzmässigen Beziehungen zwischen der Zusammensetzung, Dichtigkeit und der spec. Wärme der Gase*" *Göttingen 1857*) aufgestellt und sodann für feste Körper nachgewiesen (*Jahrb. d. k. k. Montan-Lehranstalten Bd. 10. 1860*) mit der ausdrücklichen Beschränkung, dass die einfachen Stoffe weder in fester, noch in gasförmiger Form sich dem Gesetze unbedingt, sondern nur in der Regel fügen.

Kopp (*Annalen der Chem. u. Pharm. III. Suppl.-Bd. S. 1 u. 289*) weist nun unter Benutzung eines viel reichhaltigeren Materials an Beobachtungen ebenfalls nach, dass die Atomwärme starrer Körper nur ganz unerheblich durch den physikalischen Zustand und durch die Gruppirung der Atome des Körpers beeinflusst werde, und im Wesentlichen jedes Element mit einer ganz bestimmten Atomwärme in sämmtlichen festen Verbindungen auftritt.

Die Atomwärme w dieser Elemente in festen Verbindungen bestimmt Kopp wie folgt:

für C	$w = 1{,}8$
- H	$w = 2{,}3$
- B	$w = 2{,}7$
- Si	$w = 3{,}8$
- O	$w = 4$
- Fl	$w = 5$
- P und S	$w = 5{,}4$
- N, Cl, Br, I u. Metalle	$w = 6{,}4$

während sich dieselbe nach den früheren Versuchen des Verf. aus den Regnault'schen Versuchen folgendermaassen ergeben hat:

für H, O u. B	$w = 4.0{,}86 = 3{,}44$
- C u. S	$w = 8.0{,}86 = 5{,}16$
- Cl, Br, I, Fl	$w = 7.0{,}86 = 6{,}02$
- N u. Metalle	$w = 8.0{,}86 = 6{,}88.$

Der wesentlichste Unterschied liegt in der Bestimmung der Atomwärme des C, welche der Verf. nur allein aus der Atomwärme der einfach kohlensauren Salze vornehmen konnte, und die demnach jedenfalls zu gross ausgefallen ist.

Die Gesammtheit aller Beobachtungen der spec. Wärme von 199 *festen Verbindungen*, welche in der Kopp'schen Abhandlung angeführt sind, wird durch die von Kopp gemachten Bestimmungen in ganz befriedigender Weise dargestellt (*Ann. Chem. Pharm. III. Suppl.-Bd. S. 330 flg.*). Der Zweck der vorliegenden Untersuchung ist nur, nachzuweisen, dass die sämmtlichen Versuche, wenn nicht genauer, so doch mindestens ebenso genau durch die Formel

$$w = qc = an \qquad (1)$$

dargestellt werden können, wenn man in derselben eine der beiden folgenden Annahmen macht, für welche die Atomwärme der Metalle übereinstimmend mit Kopp = 6,4 wird.

$a = \frac{32}{30}$		$a = 0{,}8$	
für	n	für	n
H, B, C, Si	2	C	2
P	3	H, B, Si	3
Fl u. O	4	O, P	5
N u. S	5	Fl	6
Cl, Br, I u. Metalle	6	N, S	7
		Cl, Br, I u. Metalle	8

Er führt diesen Beweis, indem er die nach der Gleichung (1) berechnete Atomwärme für die Annahme erstens $a = \frac{32}{30}$, zweitens für die Annahme $a = 0{,}8$ zusammenstellt, drittens mit der von Kopp berechneten Atomwärme, und die Resultate mit einander vergleicht. Es ergiebt sich daraus, dass die Formel:

$$w = 0{,}8\,n$$

die beobachtete Atomwärme so genau darstellt, als es vorläufig möglich ist, und dass der durchschnittliche Fehler ± 5 beträgt. Dieser Fehler aber dürfte sich, wie der Verf. glaubt, nach Wiederholung der stärker abweichenden Beobachtungen auf ± 4 reduciren. Was die zu $a = 0{,}8$ gehörigen Werthe der Charakteristik n anbelangt, so sind die in P, Fl etc. angegebenen Werthe noch nicht als verlässlich anzusehen. Ferner muss noch besonders hervorgehoben werden, dass bei der Annahme $a = 0{,}8$ die Atomwärme von C und H im Verhältnisse von 2 : 3 steht, während dieselbe bei der Annahme $a = \frac{32}{30}$ für beide Elemente gleich gross ist. Wiederholte Beobachtungen, welche diesen Cardinalpunkt endgültig zu entscheiden im Stande sind, werden erst die Wahl zwischen den Werthen a_1 und a_2 festzustellen vermögen.

Jedenfalls ist es unzweifelhaft, dass es nicht nöthig ist, die Atomwärme der Elemente ohne allen relativen Zusammenhang zu bestimmen, wie es Kopp gethan hat, sondern dass sich diese Atomwärmen jedenfalls als Producte ganzer Zahlen mit einem bestimmten Coëfficienten darstellen lassen, und es ist sehr wahrscheinlich, dass die endgültig festgestellten Charakteristiken der Atome für die theoretische Chemie von grossem Interesse sein werden.

Was die *einfachen festen Stoffe* anbetrifft, so zeigen Ag, As, Au, Bi, Br, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, I, Ir, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Os, P, Pb, Pd, Pt, Rh, Sb, Se, Sn, Te, Tl, W, Zn eine ziemliche Uebereinstimmung ihrer Atomwärme mit der in ihren Verbindungen auftretenden Atomwärme 6,4, nämlich im Mittel 6,386. Nicht übereinstimmend dagegen sind die Atomwärmen von Al, B, C, P, S und Si.

Für *alle permanenten und coërciblen Gase* kann der Coëfficient a der Formel (1) mit 0,86, und die Charakteristik der Elemente

Ueber die sp
nicht genügend
risches Gesetz
In obige
zuerst für ga
S. 41) auf G
Beziehunge
Wärme
Körper
1860)
weder
sond

we
ol

$H = 1$
$O = 16$, $C = 12$, $N = 14$, $S = 32$
$Br = 80$, $Cl = 35{,}5$
$P = 31$, $Si = 28$
$As = 75$, $Sn = 118$, $Ti = 50$

n = 2
n = 4
n = 5
n = 6
n = 8

angenommen werden.

Der Verf. belegt dies durch eine Reihe von Beispielen, bei denen der durchschnittliche Fehler ± 5,93, und bei Ausserachtlassung der über ± 10 p. c. betragenden Fehler nur 2,87 p. c. beträgt. Von einfachen Gasen fügen sich O, N, Cl, nicht aber H.

Rationelle Wärme der Gase. Die Wärme, welche man der Gewichtseinheit eines festen Körpers mittheilen muss, wenn er bei constantem Drucke um 1° erwärmt wird, also die *spec. Wärme* besteht bekanntlich aus drei Theilen: 1. aus der Vermehrung der im Körper wirklich vorhandenen Wärme, oder der rationellen Wärmecapacität; 2. aus der zu innerer Arbeit verbrauchten Wärme; und 3. aus der zu äusserer Arbeit verbrauchten Wärme.

Bei gasförmigen Körpern ist aber die gegenseitige Anziehung der Theilchen, welche im Innern der festen oder tropfbar flüssigen Körper wirkt, bereits aufgehoben (*Clausius*, *Abhandl. üb. die mechan. Wärmetheorie. Braunschw. 1864. S. 42*) — die innere Arbeit gleich Null, und es besteht demnach die Wärmecapacität der Gase bei constantem Drucke nur aus der rationellen Wärmecapacität und aus der Wärmemenge, welche verbraucht wird, um bei der Temperaturerhöhung um 1° die mit der Ausdehnung der Gewichtseinheit verbundene äussere Arbeit zu verrichten. Ist diese äussere Arbeit = R, und A das Wärmeäquivalent für die Einheit der Arbeit, so ist demnach die Differenz der beiden Wärmecapacitäten der Gase = A R.

Clausius bezeichnet in seinen Abhandlungen die rationelle Wärmecapacität mit c, und die Wärmecapacität bei constantem Drucke mit c'. Redtenbacher bedient sich der Zeichen $\mathfrak{C}$ und $\mathfrak{C}'$, welche vorzuziehen sind, weil der Buchstabe c für Bezeichnung einer Geschwindigkeit erwünscht ist, nachdem man in der mechanischen Wärmetheorie mit v und w Volumen zu bezeichnen pflegt.

Man hat also die Gleichung:

$$\mathfrak{C}' - \mathfrak{C} = A R \qquad (2)$$

Ist p die constant bleibende Spannung, v das Gewichtseinheitsvolumen und T = 273 + t die absolute Wärme des Gases, welches um 1° erwärmt wird, und sich dabei von v auf v' ausdehnt, so ist nach dem Gay-Lussac'schen Gesetze:

$$\frac{v'}{v} = \frac{T+1}{T} = 1 + \frac{1}{T}$$

$$v' - v = \frac{v}{T}$$

und die nach Aussen abgegebene Arbeit:

$$R = p(v' - v) = \frac{pv}{T} \qquad (3)$$

Nach dem Gay-Lussac- und Mariotte'schen Gesetze ist aber für ein bestimmtes Gas $\frac{pv}{T}$ eine Constante, folglich bedeutet *die Constante des G.- und M.- Gesetzes nichts Anderes, als die äussere Arbeit, welche bei der Ausdehnung der Gewichtseinheit und bei der Temperaturerhöhung um 1° verrichtet wird.*

AR ist die zu dieser Arbeit verbrauchte Wärmemenge, und

$$q(\mathfrak{C}' - \mathfrak{C}) = qAR$$

ist die für 1 Molekül verbrauchte Wärmemenge, und diese beträgt, vorausgesetzt, dass sich Wärmemenge und Molekülgewicht auf gleiche Gewichtseinheit beziehen, geradezu 2 Wärmeeinheiten.

$$q(\mathfrak{C}' - \mathfrak{C}) = 2 \qquad (4)$$

Dieser Satz, vom Verf. der Satz über die äussere Arbeit genannt, dient in einfachster Weise dazu, die rationelle Molekülwärme aus jener für constanten Druck zu berechnen, indem man hat:

$$q\mathfrak{C} = q\mathfrak{C}' - 2 \qquad (5)$$

Die Richtigkeit dieser Regel wird erwiesen sein, wenn es als zulässig erkannt worden ist, die Gleichung

$$q \,.\, AR = 2$$

anzusetzen, welche wegen

$$R = \frac{pv}{T}$$

das G.- und M.-Gesetz in der *neuen Form* ausdrückt

$$\frac{pv}{T} = \frac{2}{Aq} = \frac{2k}{q} \qquad (6)$$

Die Richtigkeit dieser Gleichung erhellt aber folgendermaassen: Es ist zunächst $\sigma = \frac{1}{v}$ das Gewicht der Volumeneinheit, und dieses Gewicht wieder gleich dem Gewichte d der Volumeneinheit atmosphärischer Luft von gleicher Spannung und Temperatur, multiplicirt mit der relativen Dichte δ, welche man früher gewöhnlich „spec. Gew. des Gases" genannt hat, also:

$$\sigma = \frac{1}{v} = \delta d \qquad (7)$$

somit:

$$R = \frac{pv}{T} = \frac{p}{\sigma T} = \frac{p}{\delta d T} = \frac{1}{d}\frac{p}{dT}$$

Nun ist aber

$$\frac{p}{dT} = C \qquad (8)$$

die Constante des G.- und M.-Gesetzes für atmosphärische Luft, also

$$R = \frac{C}{\delta} \qquad (9)$$

ferner ist nach der chemischen Volumtheorie das Atomvolumen qv oder $\frac{q}{\delta d}$ für alle Gase von gleicher Spannung und Temperatur bei hinreichender Entfernung vom Condensationspunkte gleich gross, also für einen bestimmten Werth von d der Quotient $\frac{q}{\delta}$ unabhängig von der Natur des Gases, oder

$$\delta = mq \qquad (10)$$

Demnach wird nach (9)

$$R = \frac{C}{mq} \qquad (11)$$

Statt C kann man seinen Werth aus (8) setzen, der sich für 0^0 und atmosphärische Spannung ergiebt. Bei 0^0 ist nämlich die absolute Temperatur $T_0 = 273$, genauer $= \frac{1}{\alpha}$, wenn $\alpha = 0{,}003665$ den Ausdehnungscoëfficienten bezeichnet, die atmosphärische Spannung beträgt 76 Centim. Quecksilber oder $p_0 = 10334$ K. pr. □Meter, und das spec. Gew. der Luft bei 0^0 und einer Atmosphäre ist $d_0 = 1{,}29366$ Kilogrm. pr. Cub.-Meter (*Fresenius, quant. Analyse*), also ist:

$$C = \frac{p_0}{d_0 T_0} = \frac{p_0 \alpha}{d_0} = \frac{10334 \,.\, 0{,}003665}{1{,}29366} = 29{,}277$$

und

$$R = \frac{29{,}277}{mq} \qquad (12)$$

Auf keine Weise kann die jetzt nöthige Bestimmung von m mit grösserer Schärfe geschehen, als durch Berechnung von m aus der bekannten Zusammensetzung der atmosphärischen Luft, von welcher Zusammensetzung ja ganz wesentlich die Werthe der Dichten δ abhängig sind.

Bestehen demnach 100 Vol. Luft aus x Vol. Sauerstoff und y Vol. Stickstoff im Gemenge ohne Verdichtung, so ist $x + y = 100$, und das Gewicht von 100 Vol. Luft $= 100\,d$ gleich mit dem Gewichte der beiden Gemengtheile.

Es ist aber für Sauerstoff $= O_2$ das Molekülgewicht $q_1 = 32$, und für Stickstoff $q_2 = 28$, also sind die relativen Dichten:

$$\left.\begin{aligned} \delta_1 &= 32\,m \\ \delta_2 &= 28\,m \end{aligned}\right\} \qquad (13)$$

also hat x das Gewicht $\delta_1 dx = 32\,m\,dx$
und y - - $\delta_2 dy = 28\,m\,dy$
folglich ist:

$$100\,d = 32\,m\,dx + 28\,m\,dy \text{ oder}$$
$$(8x + 7y)\,m = 25$$

also wegen $y = 100 - x$

$$(x + 700)\,m = 25$$

Hieraus folgt:

$$m = \frac{25}{700 + x} \qquad (14)$$

Wie genau sich hieraus der Werth von m ergiebt, zeigt folgender Vergleich:

Nach Regnault und Reiset ist $x = 20{,}96$, somit $m = 0{,}0346760$
- Bunsen - - $= 20{,}93$, - - $= 0{,}0346774$
- den neuesten Daten - - $= 20{,}81$, - - $= 0{,}0346832$

Der erste und letzte Werth differiren nur um 0,02 p. c.

Würde man m aus der Dichte des Sauerstoffs bestimmen, so wäre nach (13)

$$m = \frac{\delta_1}{32}$$

Nun ist in der neuesten Auflage (1864) von Fresenius $\delta_1 = 1{,}10832$ angegeben, woraus folgt $m = 0{,}034635$, und nach der bisher benutzten Sauerstoffdichte von Regnault $\delta_1 = 1{,}10563$ würde sogar $m = 0{,}034551$ folgen, welcher Werth in des Verf. „Beitrag zur Mechanik der Gase" angenommen wurde. Dieser Werth ist jedoch gänzlich unzulässig, denn mit demselben würde aus (14) folgen:

$$700 + x = \frac{25}{0{,}034551} = 723{,}57$$

also

$$x = 23{,}57 \text{ statt } 20{,}81,$$

woraus sich am deutlichsten die Schärfe der obigen Bestimmung des Coëfficienten herausstellt.

Zur Controle berechnet der Verf. mit $m = 0{,}0346832$ für eine Reihe von Gasen und Dämpfen die Dichten δ; der durchschnittliche Fehler beträgt $\pm$ 0,75 p. c., und bei Ausserachtlassung der über $\pm$ 1 p. c. betragenden Fehler $= \pm$ 0,44 p. c.

Demnach dürfte es wohl ausser Zweifel sein, dass dieser Werth von m am nächsten den Beobachtungen entspricht, und dass mithin die Gleichungen bestehen:

$$\left.\begin{aligned} \delta &= 0{,}0346832\,q \\ q &= 28{,}8324\,\delta \end{aligned}\right\} \qquad (15)$$

Durch Einführung des Werthes (15) in (12) folgt:

$$R = \frac{29{,}277 \,.\, 28{,}8324}{q} = \frac{844 \,.\, 12}{q} \qquad (16)$$

Nachdem nun nach den Beobachtungen Joule's das mechanische Wärmeäquivalent, bezogen auf metrisches Maass mit

$$k = 423{,}54$$

gefunden wurde, und dieses Beobachtungsresultat keineswegs in der Einheitenstelle verlässlich ist, so ist es wohl nicht gewagt, die Gleichung (16) in der Form (6) zu schreiben

$$R = \frac{2k}{q}$$

und den Werth von k mit

$$k = 422{,}06 \qquad (17)$$

anzunehmen.

Zusammenstellung der Resultate. — 1. Das mechanische Wärmeäquivalent kann mit k = 422,06 Meterkilogrm. angenommen werden, wonach das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit (1 Mkilogrm.) $A = \frac{1}{k} = 0{,}0023693$ Calorien beträgt bezogen auf das Kilogrm. und das 100theilige Thermometer.

2. Die relative Dichte δ der permanenten und der überhitzten coërciblen Gase hängt mit ihrem Molekülgewichte q durch die Gleichung zusammen:

$$\delta = 0{,}0346832\ q,$$

wobei die chemische Formel so zu schreiben ist, dass das Gasvolumen mit jenem von NH_3 oder HCl übereinstimmend ist.

Der mögliche Fehler des Coëfficienten 0,0346832 ist ganz sicher kleiner, als 0,2 p. c., der wirkliche Fehler desselben aber sogar wahrscheinlich kleiner als 0,02 p. c. des angegebenen Werthes.

3. Die spec. Wärme fester Körper und die Wärmecapacität $\mathfrak{C}'$ der Gase bei constantem Drucke kann direct aus der chemischen Formel berechnet werden. Es dient hierzu die im Eingange erklärte Gleichung $q\mathfrak{C}' = an$, und es haben a und n folgende Werthe:

Für das Element	Für feste Körper a = 0,8	Für Gase a = 0,86
C = 12	n = 2	n = 4
H = 1	n = 3	n = 2
B = 10,9	n = 3	—
Si = 28	n = 3	n = 6
O = 16	n = 5	n = 4
P = 31	n = 5	n = 6
Fl = 19	n = 6	—
N = 14	n = 7	n = 4
S = 16	n = 7	n = 4
Cl = 35,5, Br = 80, I = 127	n = 8	n = 5
As = 75, Sn = 118, Fi = 50	n = 8	n = 8
Andere Metalle	n = 8	—

4. Die spec. Wärme des Wasserdampfes H_2O ist demnach $= \frac{0{,}86 \cdot 8}{18} = 0{,}3822$.

5. Die rationelle Wärmecapacität $\mathfrak{C}$ der Gase kann aus der Gleichung:

$$q(\mathfrak{C}' - \mathfrak{C}) = 2$$

berechnet werden:

$$\mathfrak{C} = \mathfrak{C}' - \frac{2}{q}$$

für Wasserdampf $\mathfrak{C} = 0{,}3822 - 0{,}1111 = 0{,}2711$.

6. Das Gay-Lussac-Mariotte'sche Gesetz kann in der Form geschrieben werden:

$$\frac{pv}{T} = \frac{2k}{q}$$

oder wegen $k = \frac{1}{A}$

$$Apv = \frac{2T}{q}$$

$$Ap \,.\, qv = 2T,$$

oder auch, wenn $V = qv$ das Molekülvolum bei der Spannung p und absoluter Temperatur T bedeutet:

$$\frac{ApV}{T} = 2,$$

welche Gleichung, verglichen mit (3) den Satz über die äussere Arbeit ausdrückt:

„Bei der Erwärmung von einem Molekül irgend eines Gases unter constantem Drucke, die Temperatur und Spannung mag so gross sein, wie immer, werden zur Verrichtung der äusseren Arbeit für je 1^0 Temperaturerhöhung zwei Wärmeeinheiten benöthigt, wenn das Molekülgewicht und die Wärmeeinheit auf gleiche Gewichtseinheit bezogen werden." (*Sitzungsber. d. Wiener Akad. Bd. 52. S. 417. Octbr. 1865.*)

Ueber natürliches und künstliches Kupferwismutherz,

von R. Schneider.

Die verschiedenen bisher untersuchten Varietäten des Kupferwismutherzes von Wittichen enthalten, wie der Verf. schon früher angegeben, als Hauptbestandtheile $3Cu_2S, BiS_3$; allein nirgends kommt diese Verbindung im Zustande der Reinheit vor, sondern immer mehr oder weniger innig gemengt theils mit gediegenem Wismuth, theils mit Wismuthglanz, anderer in sehr geringen Mengen vorhandener unwesentlicher Beimengungen nicht zu gedenken.

Die Formel $3Cu_2S, BiS_3$ hat also nur eine bedingte Gültigkeit. Es verhält sich damit ähnlich wie mit der Formel des Buntkupfererzes, die, wenn sie $3Cu_2S, Fe_2S_3$ geschrieben wird, wohl die Zusammensetz-

ung des krystallisirten Erzes — (und auch diese nicht einmal genau) — ausdrückt, aber keineswegs die derben Arten dieses Minerals, deren Kupfergehalt bekanntlich zwischen 56—70 p. c. schwankt und die als Gemenge von Buntkupfererz mit Kupferglanz oder nach der Deutung von RAMMELSBERG als isomorphe Mischungen nach der Formel $3Cu_2S$, $Fe_2S_3 + nCu_2S,FeS$. anzusprechen sind.

Eine Verbindung von der Formel

$$3Cu_2S,BiS_3$$

kann auch künstlich auf folgendem Wege dargestellt werden (künstliches Kupferwismutherz). Kocht man eine Auflösung vorn Kupferoxyd in concentrirter Salzsäure bei Luftabschluss (unter Kohlensäure) mit einem Ueberschusse von fein gepulvertem Wismuth, so verliert die Lösung allmählig ihre grüne Farbe und erscheint zuletzt, wenn keine Einwirkung auf das Wismuth mehr stattfindet, licht weingelb, nach der Verdünnung mit Wasser fast farblos. Sie enthält nun neben einer bedeutenden Menge von Wismuthchlorid nur Kupferchlorür, denn sie giebt auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak einen starken Niederschlag von Wismuthoxydhydrat und eine Anfangs fast farblose, an der Luft allmählig blau werdende Flüssigkeit; durch Kali dagegen wird ein voluminöser gelber Niederschlag (von der Farbe des Quecksilberoxydes) daraus gefällt, der aus Kupferoxydul- und Wismuthoxydhydrat besteht. Das Kupferchlorid vermag also unter Abgabe von Chlor allmählig Wismuth zu lösen, nämlich

$$6Cu_2Cl + Bi = 3Cu_2Cl + BiCl_3,$$

während Kupferchlorür ohne Einwirkung auf Wismuth ist. Diese Beobachtung ist vom Verf. schon früher gemacht und von TOBLER (*Ann. Chem. Pharm. Bd. 96. S. 212*) bestätigt worden, während HILGER (*Pogg. Ann. Bd. 93. S. 312*) dieselbe anzuzweifeln scheint.

Wird durch eine solche Lösung, nachdem sie von dem überschüssigen Wismuth klar abgegossen und — nach vorherigem Zusatze von Weinsteinsäure — mit luftfreiem Wasser verdünnt worden ist, ein Strom von Schwefelwasserstoff geleitet, so entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag, der sich gut filtriren und auswaschen lässt, und der nach dem Trocknen eine dunkelschwarzbraune Farbe besitzt. Verläuft die Wirkung des Kupferchloris auf Wismuth wirklich in dem oben angedeuteten Sinne, so muss dieser Niederschlag nach der Formel $3C u_2S,BiS_3$ zusammengesetzt sein, er muss also die Zusammensetzung des reinen Kupferwismutherzes haben. In der That hat die Analyse diese Formel bestätigt. Der völlig getrocknete Niederschlag schmilzt, wenn er bei Luftabschluss bis zur Rothgluth erhitzt wird, ohne einen bemerkenswerthen Verlust an Schwefel zu erfahren. Die erstarrte Masse zeigt auf frischer Bruchfläche licht stahlgraue Farbe, schwachen Metallglanz und ein feinkörniges Gefüge, ohne deutliche Spuren von Krystallisation, kurz sie hat ganz das Ansehen wie das natürliche Kupferwismutherz (von der Grube Neuglück) an den Stellen, an denen es weniger oder kein gediegenes Wismuth eingesprengt enthält.

Auch gegen Reagentien verhält sich die künstliche Verbindung der natürlichen ganz ähnlich: sie löst sich in kochende Salzsäurer unter Schwefelwasserstoffentwickelung, ohne Rückstand zu hinterlassen, auf und wird durch Salpetersäure unter theilweiser Ausscheidung des Schwefels leicht und vollständig ersetzt.

Das spec. Gewicht des künstlichen Kupferwismutherzes hat der Verf. zu 5,9 (bei 15°) bestimmt. Das spec. Gewicht des natürlichen Erzes wird gewöhnlich zu 5 angegeben; nach Hilger hätte das Kupferwismuth von der Grube Daniel sogar nur das spec. Gewicht 4,3. Sollte das zu diesen Bestimmungen benützte Erz völlig frei von Gangart gewesen sein? Verf. ist es trotz aller Sorgfalt niemals gelungen, von Gangart völlig freie Erzstückchen in solcher Menge aufzufinden, dass damit eine genaue Bestimmung des spec. Gewicht hätte ausgeführt werden können.

Jedenfalls würde es sehr auffallend erscheinen müssen, wenn das spec. Gewicht des Kupferwismutherzes noch niedriger liegen sollte, als das des Kupferglanzes (5,7). Betrachtet man nach der bisher üblichen Anschauungsweise das Erz als eine binäre Verbindung von Halb-Schwefelkupfer mit Dreifach-Schwefelwismuth (dessen spec. Gewicht = 6,4 — 6,5) und berücksichtigt man, dass die beiden näheren Bestandtheile zu etwa gleichen Gewichten (genau 48,2 p. c. Cu_2S und 51,8 p. c. BiS_3) im Erze enthalten sind, so wird man das spec. Gewicht des letzteren mit einiger Wahrscheinlichkeit zwischen 5,7 und 6,5 suchen dürfen. Die vom Verf. gefundene Zahl (5,9) liegt innerhalb dieser wahrscheinlichen Grenzen. Dass dem gediegenes Wismuth führenden Erze ein noch höheres spec. Gew. zukommen müsse, als der reinen Verbindung versteht sich von selbst. (*Poggend. Ann. Bd. 127. S. 302. März 1866.*)

Directe Glaspositive,

von Professor H. Schwarz in Graz.

Der Verf. versuchte zuvörderst oxyweinsaure Silberlösung für sich oder im Gemische mit Silberoxydammoniak statt der Pyrogallussäure oder des Eisenvitriols zur Hervorrufung des Negatives anzuwenden, doch ergab sich nur ein ungenügendes Resultat. Ganz anders stellte sich der Fall indess, als das Negativ zuerst wie gewöhnlich durch Eisenvitriol oder besser durch schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak hervorgerufen, durch unterschwefligsaures Natron fixirt, und nun das fertige Negativ mit dem Gemische des oxyweinsauren Silberoxydes und Silberoxydammoniaks übergossen wurde. Es trat eine sehr interessante Umwandlung des Negativs in ein Positiv ein. Das Negativ scheint allmählig ganz zu verschwinden; dann tritt auf einmal das Positiv hervor, welches immer mehr sich verstärkt. Dabei ist es sehr merkwürdig, dass das Negativ beim Durchsehen durch die Spiegelplatte sich noch vollständig vorhanden zeigt, obwohl sehr gedunkelt, während man beim Daraufsehen ein sehr fein ausgeführtes Positiv erblickt. Gegen die Papierpositivs bietet das Glaspositiv den Vortheil einer unendlich zarten

Zeichnung. Jedes Härchen eines feinen Filzhutes, die Gravirung einer Flinte, zeigt sich aufs Deutlichste. Jede Retouche ist natürlich unnöthig. Vielleicht lassen sich farbige Photographien durch Auftragen von Deckfarbe auf die Rückseite darstellen.

Die neuen Flüssigkeiten werden auf folgende Weise bereitet:

2 Aeq. salpetersaures Silberoxyd, 3,400 Grm., werden in 500 C.-C. kochenden Wassers gelöst; 1 Aeq. Seignettesalz, weinsaures Natronkali, 2,820 Grm. wird in ebensoviel heissem Wasser gelöst. Beide Lösungen werden in kochendem Zustande in einem geräumigen Kolben zusammengebracht und noch $^1/_2$ St. lang gekocht. Man filtrirt dann noch heiss und lässt abkühlen. Es müssen sich einige Krystalle von oxyweinsaurem Silber absetzen, zum Beweis, dass die Lösung gesättigt ist.

Die zweite Lösung wird bereitet, indem man 1 Aeq. = 1,700 Gr. salpetersaures Stlber in circa 80 C.-C. Wasser löst, davon 60 C.-C. nimmt und vorsichtig verdünnte Aetzammoniaklösung so lange zufügt, bis der entstandene Niederschlag eben verschwunden ist. Nun setzt man die zurückbehaltenen 20 C.-C. Silberlösung zu. Es muss eine schwache Trübung entstehen; man ergänzt, falls es nöthig, auf 100 C.-C. und filtrirt durch ein feines, trocknes Sternfilter.

Man mischt nun, unmittelbar vor dem Gebrauche, etwa 2 Th. der ersten und 1 Th. der zweiten Lösung in einem kleinen Becherglase. Man hat in der gewöhnlichen Art ein Negativ hergestellt, hervorgerufen, fixirt und sauber abgewaschen. Während die Platte noch feucht ist, übergiesst man sie auf der Collodiumseite mit der Versilberungsflüssigkeit und lässt dieselbe unter gleichmässiger Bewegung der Platte so lange darauf stehen, bis die gewünschte Wirkung eingetreten ist. Durch längere Dauer der Einwirkung tritt das Bild ungemein kräftig hervor. Um die Bilder vor Abreibung zu schützen, genügt es, nach dem Abwaschen das Bild zu trocknen und es noch warm mit hellem Mastixlack zu überziehen, der in der Wärme rasch verdunstet. Leider tritt hier ein Uebelstand hervor. Hat man die Positive nur wenig sich entwickeln lassen, so sind die Bilder hell, aber flach. Lässt man dagegen die Bilder stark hervortreten, so werden sie durch den Lack verschleiert. Am schönsten sind sie ohne allen Lack, nur unter einer schützenden Glastafel.

Die Entstehung der Bilder erklärt sich ziemlich einfach. Die versilbernde Lösung durchdringt vorzugsweise die Lichter des Negativs, da hier das Collodium am meisten Poren hat, und setzt unter demselben glänzendes Silber ab, das nun wie beim Daguerreotyp die Schatten des Originals bildet. In den Schatten des Negativs findet sich mattes metallisches Silber abgelagert, welches durch die Versilberungsflüssigkeit nur vermehrt wird und die Lichter (des Originals) liefert.

Der Effect dieser Bilder in kräftiger Entwicklung ist dem einer sauber ausgeführten Kreidezeichnung ähnlich. (*Polyt. Journ. Bd. 178. S. 385.*)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Erfahrungen und Fortschritte mit dem Bessemern nach TUNNER. In England ist die jährliche Erzeugung von Bessemermetall grösser, in Frankreich und Deutschland wenigstens eben so gross, als in Schweden. Man verwendet die besseren reineren Sorten des Koksroheisens, schmilzt dieselben im Flammenofen um, fügt zum schliesslichen Carbonisiren 10—20 p. c. Spiegeleisen, aber jetzt mit der Modification zu, dass nach dem Hinzugeben des letzteren der Wind nicht mehr hindurchpassirt, sondern das Gemenge sofort ausgegossen wird, wobei die Anwendung eines beweglichen Ofens eine nothwendige Bedingung ist. — Das englische Bessemermetall ist von geringerer Qualität als das schwedische und fast nur in seinen weichen, dem Feinkorneisen ähnlichen Varietäten, zu verwenden, während man in Schweden, zum Theil wenigstens, dem Gussstahle gleiches Bessemermetall erhält. Die englischen Blöcke sind im Ganzen dichter als die schwedischen, aber doch nicht frei von Blasen an Rand und Boden; wegen ihrer grösseren Dichte und minderen Reinheit schweissen englische Blöcke weniger leicht als die gleich harten Producte der Frischherde und Puddelöfen. Um blasenfreie Güsse zu erhalten, scheidet man wohl die Unreinlichkeiten absichtlich weniger ab; es leidet dann aber die Schweissbarkeit, namentlich an den mechanisch stark verunreinigten Kopfenden der Rohgüsse. Ein wesentlicher, in England, Frankreich und Schweden gemachter Fortschritt ist die Anwendung bis 120 Ctr. schwerer Chargen, da die Flüssigkeit des Bessemermetalls um so leichter zu erreichen ist, mit je grösseren Massen man arbeitet. — Die von Frankreich ausgegangene Bewegung der Biene durch Dampfkraft bei solchen grossen Chargen ist eine sehr wesentliche Verbesserung, dagegen kommt man von der selbstthätigen Windsperre wieder mehr ab (z. B. bei Heft), weil die Windesregulirung durch die Hand des Arbeiters sicherer geschehen kann, auch die Windsperre vielen Verunreinigungen ausgesetzt ist, sowie auch Reibung und Windlässigkeit verursacht. — Zur Beurtheilung des Ofenganges möchte die Beobachtung der Flammen und Funken und am sichersten eine Schöpf- oder Spiessprobe ein besseres Anhalten geben, als die Spectralanalyse. — Dass ein gares, graues, aber manganhaltiges phosphor- und schwefelsaures Koksroheisen, wie WEDDING angiebt, das beste Material sei, ist Irrthum, da die innerösterreichischen grauen und halbirten Holzkohlenroheisensorten ein ganz vorzügliches Material sind. Nur das ganz weisse Roheisen zeigte sich schlecht, wird sich aber vielleicht bei Anwendung von heissem Wind besser machen.

In Inneröesterreich lag die erste Schwierigkeit bei Einführung des Bessemerns in der Ungeübtheit des Arbeiterpersonals, und sie ist zum Theil noch nicht überwunden. Die ursprüngliche Unhaltbarkeit der Thonformen (Form) beim englischen Ofen ist vermindert, seit man aus fettem Thon gepresste, gehörig lufttrockene, 18—66 Stunden gebrannte und mehrtägig abgekühlte Formen darstellt und sie vollkommen dicht in den Boden einsetzt, damit zwischen Form und Bodenmasse der Wind nicht durchdringt. Muss eine neue Form eingezogen werden, so reinigt man die Bodenmassen von Schlackenansätzen, setzt die neue Form ein und stampft neue Bodenmasse auf, wozu, incl. Anwärmens, 4—6 Stunden Zeit vergehen. Ungleich weniger Anstände hat der schwedische Ofen in dieser Beziehung verursacht. Die Erhaltung der beiden Ofenwände war bei beiden Oefen nicht schwierig. Ein zu gares, seinen Graphit nur schwierig aufnehmendes Roheisen wird in der ersten Periode vor den Formen zu dickflüssig, verlegt dieselben, die Schlackenbildungsperiode dauert so lange, es entsteht nicht die hinreichende Temperatur, um die aufgeworfenen Schlackenperlen flüssig zu erhalten, die Entkohlung durch die Schlacken bleibt aus und es kann durch Verstopfen der Formen der Process ganz erstickt werden. — Es ist zweckmässiger, das Hohofenroheisen erst in eine Pfanne abzustechen, als direct in den Bessemerofen laufen zu lassen, weil man in ersterer die Unreinigkeiten abziehen und ihren Inhalt bestimmen kann. Auch bildet sich weniger Schaleneisen in der Pfanne als in der Laufrinne. Im schwedischen Ofen ist die Menge des Auswurfes geringer als im englischen, in beiden aber die Windregulirung nach einem Manometer die Hauptsache. — Bei reinerem Holzkohlenroheisen verdient die schwedische Bessemermethode den Vorzug; sie ist einfacher und billiger, man kann mit der gleichen Betriebskraft für das Gebläse nahe das dopbelte Quantum an Roheisen per

Zeichnung. Jedes Härchen eines feinen Filz[illegible] Giessen aus dem Stahl-
Flinte, zeigt sich aufs Deutlichste. Jed[illegible]
nöthig. Vielleicht lassen sich farbige Ph[illegible]
Deckfarbe auf die Rückseite darstel[illegible]

Die neuen Flüssigkeiten w[illegible]
2 Aeq. salpetersaures Si[illegible]
kochenden Wassers gelöst [illegible]
kali, 2,820 Grm. wird [illegible]
Lösungen werden in k[illegible]
zusammengebracht [illegible]
noch heiss und l[illegible]
oxyweinsaurem [illegible]
sättigt ist.

Die zw[illegible]
salpetersa[illegible]
nimmt u[illegible]
bis der [illegible]
man [illegible]
schw[illegible]
und [illegible]

[illegible]herheit als die schwedische,
die Praxis völlig befriedigende
[illegible] bleibt das genaue Sortiren des
im Beginn des Gusses eine Probe-
[illegible], diese nach dem Erkalten zerbricht
Brechen nach Textur, Farbe und Glanz
[illegible]liches Anhalten gibt die Untersuchung
die Eggertz'sche Kohlenstoffprobe. (Cent-
[illegible] kommt es zur Erlangung eines befriedi-
Feinheiten beim Giessen des flüssigen Metalls zu
Herbeischaffen des flüssigen Roheisens in den Besse-
wenigen Minuten keinen besonderen Werth hat, so
flüssigen Stahls in die Form schon Bruchtheile einer
hierdurch die Eingüsse besser gelingen und weniger Schalen
Die Menge der letzteren hängt überhaupt noch ab von dem
Roheisens, der Menge des zugeführten Windes, der absoluten
und dem Grad des Anwärmens des Kessels. Durch das Giessen
Blöcke lässt sich eine wesentliche Verminderung der Abfälle
ursprünglich der Block, desto besser ist unter übrigens gleichen
Endproduct und scheint die Wirkung des Dampfhammers günstiger
zu sein. — 6—8 p. c. der Abfälle lassen sich ohne Schwierigkeit
machen. Die Ursache der schwierigen Verwerthung der Schalen
in ihrem ungleichen Aggregatzustande und theilweise auch in
Am besten formt man sie in noch möglichst heissem Zustande
schweren Hammer zu Masseln, welche in Herden oder Oefen eine
erhalten und dann unter Hämmern und Walzen ausgereckt werden.
schweissende Abfall hiervon kommt in den Eisenhohofen oder Frischherd.
Die bisherigen Fortschritte beim Bessemern in Inneröesterreich sind derartig
befriedigend gewesen, dass man damit umgeht, diesen Process auch zu Reschitza im
Banat, zu Wilkowitz in Mähren und zu Pränali in Kärnthen einzuführen. *(Berg- und Hüttenmänn. Jahrb. d. k. k. Bergakad. Schemmnitz und Loeben u. d. k. k. Montan-Lehranst. Przibram f. d. J. 1864.)*

Prüfung auf Schellak, von S. Schapringer. Die Anwendung, welche der Schellack in den Künsten und Gewerben findet, ist eine so mannigfache und ausgedehnte, dabei sind die Combinationen und Verbindungen, in denen er gebraucht wird, so verschiedenartiger Natur, dass ein sicheres Mittel, denselben nachweisen zu können, wünschenswerth erscheint. Der Verf. will nun im Nachstehenden ein solches veröffentlichen, das bei Einfachheit und leichter Ausführbarkeit genug Sicherheit bietet, um in die Reihe ähnlicher Proben eingestellt werden zu können. Der Schellack enthält nämlich ausser mehreren, sich durch ihre Löslichkeit in Aether, Alkohol und Petroleum unterscheidenden Harzen, sowie ausser Fett, Wachs und Aschenbestandtheilen, noch einen Farbstoff, das Coccin, das sehr viel Aehnlichkeit mit dem Farbstoffe der Cochenille zeigt. Da nun die erwähnten Harze, welche den Schellack der Hauptsache nach zusammensetzen, weder im Vergleich unter sich, noch in dem mit fremden Harzen besonders charakterisirt erscheinen, das Coccin aber sehr deutliche Reactionen zeigt und in jeder, selbst der lichtesten nicht künstlich gebleichten Schellacksorte vorkommt, so konnte es nur dieser Körper sein, auf den eine Prüfung auf Schellack zu basiren war. Die Lösungen dieses Farbstoffes nämlich in Mineral- oder organischen Säuren sind hellroth gefärbt, welche Färbung sich aber beim Uebersättigen mit einem Alkali in eine tief violetrothe umwandelt. Soll nun eine weingeistige Harzlösung, wie z. B. ein Buchbinderlack, ein Vergolderlack, ein Modellenlack u. s. w., auf Schellack untersucht werden, so wird dieselbe mit einem Ueberschusse wässeriger Salzsäure oder Essigsäure versetzt und die trübe Flüssigkeit so lange erhitzt, bis sie wieder klar geworden und alles Harz zu einem Klumpen zusammengeschmolzen erscheint. Die Flüssigkeit wird hierauf abgegossen oder abfilterirt und Ammoniak im Ueberschusse hinzugefügt; bei Gegenwart von Schellack muss, wie oben erwähnt, eine rothviolette Färbung entstehen. Man verfährt ebenso,

an Schellack in alkalischer Lösung vermuthet, z. B. in autographischer Tinte ner Boraxlösung. Will man Schellack in Combinationen mit anderen Harleifen oder Fetten nachweisen, wie dies der Fall bei Siegellack, Kitt, lithographischer Kreide sein kann, so bereitet man sich zuerst eine Aufuntersuchenden Substanz im Weingeist, filtrirt dieselbe und verfährt wie im ersten Falle. Soll ein Firnissüberzug, der sich bereits auf en Fläche aufgetragen befindet, untersucht werden, so braucht man nur Probe davon abzuschaben und wie oben angedeutet ist, weiter zu ver- Als Massstab für die Verlässlichkeit dieser Probe wird angeführt, dass 1/4 Gran der allerhellsten unter den im Handel vorkommenden Schellacksor- eine ganz deutliche Reaction gegeben habe. *(Wochenschrift des niederöster. Gewerbevereins. 1865 Nr. 41.)*

Verfahren, alle Oelfarben und Lacke schnell trocknend zu machen, von Dr. Fr JÜNEMANN. — 100 Th. Wasser, 12 Th. Schellack und 4 Th. Borax werden unter Umrühren in einem kupfernen Kessel so lange gelinde erhitzt, bis Alles eine gleichförmige Flüssigkeit geworden ist; man bedeckt den Kessel und füllt die erkaltete Flüssigkeit auf Flaschen, welche wohlverstopft aufbewahrt werden müssen. Je nachdem man gebleichten oder ungebleichten Schellack angewandt hat, besitzt die Flüssigkeit entweder eine weisse oder braune Farbe und ist, für sich allein verwendet, ein sehr guter Firniss, der allen damit gestrichenen Gegenständen einen schönen dauerhaften Glanz ertheilt und sie vollkommen gegen Feuchtigkeit und die Wirkungen der Atmosphäre schützt.

Will man nun Oelfarben schnell trocknend machen, so nimmt man (je nachdem man mit hellen oder mit dunkeln Farben arbeitet, von dem hellen oder dunklen Firniss) von der dick angeriebenen Oelfarbe und dem obigen Firniss gleiche Theile, setzt etwas Terpentinöl dazu, und rührt so lange, bis das Ganze eine gleichförmige Flüssigkeit geworden ist. Man muss sich aber hüten mehr Oelfarbe als man augenblicklich braucht auf diese Weise anzumachen, weil sie bald ganz fest wird. Alle Gegenstände mit in solcher Weise behandelter Oelfarbe angestrichen, sind je nach der Witterung und Jahreszeit in 15—30 Minuten vollkommen trocken, haben einen ausserordentlichen Glanz, widerstehen den Einflüssen der Witterung so gut als Oelfarben und sind dabei vollkommen geruchlos. Dieser Firniss mit Goldocker abgerieben, giebt einen schönen Fussbodenlack. Um den Glanz zu erhöhen, kann man, sobald die gewünschte Farbennüance der betr. Körper erreicht ist, dieselben nochmals mit dem Firniss allein überstreichen. Ebenso können Lacke, welche bisher durch ihr langsames Trocknen dem Bestäuben sehr ausgesetzt waren, durch Vermischung mit diesem Firniss in schnell trocknende verwandelt werden; jedoch ist immer anzurathen, nur kleine Mengen, die man augenblicklich verstreicht, zu vermischen, überhaupt das Gemisch immer gut zu schütteln oder umzurühren, weil mehrere Lacke mit diesem Firniss nur äusserst schwierig eine Verbindung eingehen und sich schnell wieder von ihm abscheiden. *(Polyt. Journ. Bd. 178. S. 460)*

Ueber ein neues Unterscheidungsmittel von Rohr- und Traubenzucker, von J. NICKLÈS. Zweifach-Chlorkohlenstoff, wie er durch Zersetzung durch Schwefelwasserstoff vermittelst Chlor bei Gegenwart von Wasserdampf erhalten wird, verhält sich gegen Rohr- und Traubenzucker verschieden. Rohrzucker mit dem Reagens einige Zeit lang in einer verschlossenen Glasröhre bis nahe an 100° erhitzt, verändert sein Ansehen allmählig, bedeckt sich mit braunen Flecken und nimmt zuletzt eine mehr oder weniger dunkle Farbe an. Bei längerer Einwirkung erhält die Masse ein theerartiges Ansehen und eine fast schwarze Färbung. Traubenzucker dagegen behält bei gleicher Behandlung seine Farbe und wird selbst bei längerer Einwirkung nicht braun. Der Verf. ist der Ansicht, dass dieser Unterschied in der Einwirkung des Chlorkohlenstoffs von der Bildung einer kleinen Menge Chlorwasserstoffsäure herrührt, welche, wie BOULLAY gezeigt hat, den Rohrzucker leicht schwärzt. In der That tritt die Färbung nicht ein, wenn man dem Rohrzucker im Glasrohra etwas Magnesia zusetzt. *(Compt. rend. T. 61. p. 1053. Décembre 1865.)*

Ueber das Dubrunfaut'sche Verfahren der Zuckergewinnung aus Melasse mittels Baryt, von Dr. C. STAMMER. Zur Beurtheilung dieses Ve

fahrens hat der Verf. mehrere Versuche ausgeführt, deren Resultate er folgendermaassen zusammenstellt: 1. Es ist möglich, durch richtige Anwendung des Gypses den Baryt vollständig, selbst aus stark alkalischer Lösung auszufällen, und aus dem Zuckerbaryt also einen vollkommen barytfreien Zucker darzustellen. 2. Der Melassen-Zuckerbaryt ist schon bei geringem Auswaschen so rein, dass seine Verarbeitung die grösste Menge des Zuckers durch einfache Krystallisation liefert. 3. Die nach dem Fällen des Zuckerbaryts verbleibende Lösung muss, wenn nicht zu grosse Mengen Baryt verloren gehen sollen, zunächst auf kohlensauren Baryt verarbeitet werden. 4. Trotzdem ist der Verlust an Baryt, welchen in Form von schwefelsaurem wieder zu gewinnen nicht lohnend sein wird, ein nicht zu vernachlässigender und ein wahrscheinlich die Rentabilität des Verfahrens bemerklich beeinflussender. 5. Auch der Zuckerverlust ist keineswegs unerheblich und man erhält bei weitem nicht allen in der Melasse vorhandenen krystallisirbaren Zucker. *(Polyt. Journ. Bd. 178. S. 230).*

Zur Unterscheidung künstlich gefärbter Rothweine von echten, schlägt A. Philipps das Eisenchlorid vor. Bringt man etwas Eisenchlorid zu einer Lösung der schwarzen Kirschen oder zu Heidelbeeren oder zu dem Safte der schwarzen Malven, so färben sich diese Lösungen violet, mit bald mehr röthlicher, bald mehr blauer Nüance. Besonders schön zeigt sich diese Reaction mit dem Safte der Malvenblüthen. Es ist diese Reaction in mit solchen Substanzen gefärbtem Wein ebenfalls sehr deutlich und derselbe sehr leicht zu unterscheiden von echtem Rothwein, welcher bei Zusatz von etwas Eisenchlorid sich rothbraun färbt; jedoch übt der Säuregehalt des Weins Einfluss auf die Reaction aus, denn von verschiedenen weissen Weinen, die Philipps mit Heidelbeersaft gefärbt hatte, erhielt er mit Eisenchlorid verschiedene Nüancen. Die bläulichgraue Färbung der von Böttger mit Salzsäure behandelten Schwämme beim Eintauchen in gefärbten Rothwein kann jedenfalls nur Spuren eines Eisengehaltes der Schwämme zu verdanken sein, der durch Salzsäure noch nicht ausgezogen worden war und auch die nach der Methode von Bluhme erhaltene Lösung kann ihre Färbung nur einem Eisengehalte der angegebenen Substanzen verdanken. Beiläufig bemerkt der Verf. noch, dass die blaue Färbung des Mundes beim Genusse schwarzer Kirschen und Heidelbeeren ebenfalls nur vom Eisengehalt des Blutes herrühren kann, die durch die Endosmose hervorgerufen wird. *(Gewerbeblatt für das Grossherzogthum Hessen.)*

Zur näheren Kenntniss des Nobel'schen Sprengöls, von Dr. K. List. Das Nitroglycerin ist einer freiwilligen Zersetzung unterworfen, welche aber mit keiner Gefahr verbunden ist, wenn dafür gesorgt wird, dass die sich dabei entwickelnden Gase sich ungehindert entfernen können. Bei ruhigem Stehen kann dies durch losen Verschluss, beim Versenden durch leicht anzubringende Sicherheitsventile geschehen. Weitere Untersuchungen müssen ergeben, ob wie es aus dem Obigen zu folgen scheint, die Zersetzung durch Vermeiden von Erwärmung verhindert werden kann.

Durch einen allmählig vermehrten Druck kann das Nitroglycerin nicht zum Explodiren gebracht werden, selbst wenn dieser zu einer sehr grossen Kraft anwächst. Wäre die Kraft, welche bei jenen beiden Proben das Glasgefäss zersprengt hat, durch einen momentanen Druck ausgeübt, so würde dieser unfehlbar eine Explosion der ganzen Flüssigkeit bewirkt haben. *(Berggeist.)*

Blaue Färbung der Wasserstoffflamme durch Schwefel, von W. F. Barret. Eine sehr geringe Menge von Schwefel reicht hin, der Wasserstoffflamme eine blaue Farbe zu ertheilen. Auch alle Sulphide, Schwefelsäure und einige Sulphate, z. B. Alaun (aber nicht Glaubersalz), bringen dieselbe Wirkung hervor. Nach einer Schätzung des Verf. genügt $^1/_{100000}$ Gran, um die Färbung sichtbar zu machen. *(Philosophical Magazine).*

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 34. Neue Folge. 11. Jahrg. 8. August 1866.

Inhalt. Beitrag zur Kenntniss der Zinnselenide, von R. Schneider. — Isomorphe Mischungen aus überchlorsaurem und übermangansaurem Kali, von C. Rammelsberg. — Ueber die Isomerie der Allylreihe, von Oppenheim. — Die Fette im Zustande der Emulsion nach Mège-Mouriès und Bedeutung dieses Zustandes für die Verseifung, von Dr. Fr. Knapp. — Neues Verfahren zur Bestimmung des specifischen Gewichtes fester Körper, von S. Persoz. — Ueber die Gewinnung von Chlorbarium und Schwefel als Condensation der schwefligen Säure in chemischen Fabriken und Hüttenwerken, von H. Wagner in Bensheim. — Ueber die Zusammensetzung des Glaukonits, von Dr. K. Haushofer. — Explosion des gefrorenen Nitroglycerins. — Ueber das Entgypsen der Knochenkohle, von C. Stammer. — Adamin, eine neue Mineralspecies, von C. Friedel. — Ueber einen neuen Farbstoff aus der Faulbaumrinde, von Dr. L. A. Buchner. — Gewebe feuerfest zu machen.

Beitrag zur Kenntniss der Zinnselenide,

von R. Schneider.

1. Krystallisirtes *Einfach-Selenzinn.* — Das durch Zusammenschmelzen von Zinn und Selen dargestellte rohe Einfach-Selenzinn ist gewöhnlich nicht genau nach der Formel SnSe zusammengesetzt. Auf folgende Weise erhält man die reine Verbindung.

Trägt man gepulvertes rohes Einfach-Selezinn, durch Erhitzen eines innigen Gemenges von 3 Th. Zinnfeile und 2 Th. Selen erhalten, in schmelzendes Zinnchlorür ein, so löst es sich in ziemlich bedeutender Menge darin auf. Die Lösung hat eine dunkelbraune Farbe und ist in dünnen Schichten vollkommen durchsichtig. Während des Erkaltens erfüllt sich dieselbe mit zahlreichen, glänzenden kleinen Krystallen von Einfach-Selenzinn. Um diese aber für sich zu gewinnen braucht, man den erstarrten, in grobe Stücke zerschlagenen Salzkuchen nur mit salzsaurem Wasser zu übergiessen und einige Zeit unter häufigem Bewegen damit in Berührung zu lassen. Das Zinnchlorür löst sich, das Selenzinn scheidet sich am Boden des Gefässes ab, zum Theil als braunes Pulver, zum grösseren Theil in kleinen, lebhaft glänzenden Krystallen. Diese letzteren können durch Schlämmen, Anfangs mit salzsaurem, zuletzt mit reinem Wasser, leicht und vollständig von dem braunen Pulver getrennt werden.

Mit gleicher Leichtigkeit wird krystallisirtes Einfach-Selenzinn erhalten, wenn man in schmelzendes wasserfreies Zinnchlorür fein gepulvertes Selen einträgt und so lange erhitzt, bis die flüssige Masse in dünnen Schichten klar und durchsichtig erscheint. Während des Erhitzens entweicht eine grosse Menge von Zinnchlorid. Die Wirkung des Selens auf das Zinnchlorür verläuft demnach im Sinne folgender Gleichung:

$$2\,SnCl_2 + Se = SnSe + SnCl_4.$$

Das hierbei entstehende Einfach-Selenzinn löst sich im Ueberschusse des angewandten Zinnchlorürs und krystallisirt daraus beim Erkalten.

Das krystallisirte Einfach-Selenzinn bildet kleine, lebhaft metallglänzende Prismen (Blättchen) von stahlgrauer Farbe. Es ist, abgesehen von seiner etwas dunkleren Farbe, dem krystallisirten Einfach-Schwefelzinne ähnlich und wahrscheinlich auch isomorph mit diesem. Spec. Gw. = 5,24 (bei 15°). Es wird von Salzsäure selbst beim Sieden nur sehr langsam und träge unter Entwickelung von wenig Selenwasserstoff angegriffen. Dagegen erfährt es durch siedende mässig concentrirte Salpetersäure eine bemerkenswerthe Veränderung: es färbt sich nämlich dadurch, ohne dass die Krystallblättchen ihre Gestalt und ihren Glanz verlieren, schön kupferroth.

Unterwirft man, wenn diese Farbenveränderung eingetreten ist, die Blättchen einer sorgfältigen mikroskopischen Betrachtung, so findet man in denselben, namentlich in den grösseren, noch einen deutlich wahrnehmbaren dunkeln Kern von schwarzgrauer Farbe, — offenbar unverändertes Einfach-Selenzinn, das sich der Wirkung der Salpetersäure entzogen hatte. Fährt man nun fort, die kupferrothen Blättchen mit Salpetersäure zu kochen, so wird die Farbe allmählig heller und heller, die Blättchen zeigen unter dem Mikroskope keinen dunkeln Kern mehr, dagegen farblose, durchscheinende Ränder und endlich nach sehr lange fortgesetztem Kochen mit Salpetersäure erscheinen sie durch die ganze Masse farblos. Sie sind nun vollständig in Zinnsäure verwandelt.

Durch Königswasser wird das krystallisirte Einfach-Selenzinn leicht und vollständig zersetzt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Durch Ammoniakflüssigkeit und mässig concentrirte Natronlösung erfährt es, selbst beim Sieden, kaum eine bemerkbare Veränderung. Durch diese Schwerzersetzbarkeit in den Lösungen ätzender Alkalien unterscheidet sich das krystallisirte wesentlich von dem auf nassem Wege dargestellten Einfach-Selenzinn. Von Schwefel und Selenalkalimetallen dagegen wird auch die krystallisirte Verbindung leicht mit rother Farbe aufgelöst.

Bei Luftabschluss erhitzt, verträgt das krystallisirte Einfach-Selenzinn, ohne sich zu verändern, eine hohe Temperatur. Beim Erhitzen an der Luft verwandelt es sich unter Verlust des Selens allmählig in Zinnsäure; doch muss ausdrücklich bemerkt werden, dass die Umwandlung, namentlich gegen das Ende des Röstens, sehr langsam stattfindet und dass sie erst nach mehrmaligem Zerreiben und wiederholtem Glühen des ersten Röstproductes eine vollständige ist.

Beim Erhitzen im Wasserstoffstrome wird die Verbindung, wie schon Ülsmann angegeben hat, nicht reducirt. Die Masse sintert bei Anwendung einer starken Hitze zusammen, ein kleiner Theil beschlägt die obere Kugelwölbung der Reductionsröhre, aber eine bemerkenswerthe Zersetzung findet nicht statt. Enthält das Selenzinn etwas Schwefelzinn (wie es, wenn das zur Bereitung angewandte Selen schwefelhaltig war, der Fall ist), so entweicht beim Erhitzen im Wasserstoffstrome etwas Schwefelwasserstoff und dem in der Reductionsröhre zurückbleibenden Selenzinn ist etwas metallisches Zinn beigemengt.

Gleiche Aeq. Einfach-Selenzinn und Iod geben beim Erwärmen Zinniod und Zweifach-Selenzinn.

$$2\,SnSe + 4\,I = SnI_4 + SnSe_2.$$

Ein Gemenge von 1 Aeq. Einfach-Selenzinn und 2 Aeq. Iod dagegen giebt Zinnjodid und freies Selen.

$$SnSe + 4\,I = SnI_4 + Se.$$

Wendet man auf 1 Aeq. Einfach-Selenzinn mehr als 2 Aeq. Iod an, so bleibt die Reaction immer dieselbe: es entsteht Zinnjodid, Selen wird abgeschieden und der Ueberschuss von Iod bleibt unverbunden. Die Reaction geht ebenso von Statten, wenn man das Iod nicht im festen Zustande, sondern in Schwefelkohlenstoff gelöst anwendet.

Beim Auftröpfeln von Brom auf pulverisirtes Einfach-Selenzinn findet unter Zischen und Temperaturerhöhung eine kräftige Einwirkung statt. Diese lässt sich mässigen und kann in ihren einzelnen Stadien deutlich verfolgt werden, wenn man das Selenzinn mit Schwefelkohlenstoff übergiesst und unter Umschütteln langsam Brom zusetzt. Bei Anwendung von gleichen Aeq. entstehen Zinnbromid und Zweifach-Selenzinn:

$$2\,SnSe + 4\,Br = SnBr_4 + SnSe_2$$

und bei Anwendung von 1 Aeq. Selenzinn und 2 Aeq. Brom bildet sich Zinnbromid unter Abscheidung von Selen:

$$SnSe + 4\,Br = SnBr_4 + Se.$$

Bei Anwendung von mehr als 2 Aeq. Brom wirkt das überschüssige Brom auf das ausgeschiedene Selen ein und es entstehen Verbindungen dieser beiden Elemente in verschiedenen Verhältnissen.

2. *Zweifach-Selenzinn.* Der Versuch, nach einer der Darstellung des Musivgoldes entsprechenden Methode Zweifach-Selenzinn zu bereiten, gab kein günstiges Resultat. Als nämlich ein inniges Gemenge von 120 Th. Zinn, 60 Th. Quecksilber, 60 Th. Salmiak und 160 Th. Selen in einem langhalsigen lose bedeckten Kolben sehr langsam und vorsichtig, zuletzt bis zum schwachen Glühen erhitzt wurde, zeigte sich zwar bald unter Auftreten weissgrauer Dämpfe Einwirkung, doch konnte dabei die Bildung von Zweifach-Selenzinn nicht beobachtet werden. Später sublimirte Selen in den oberen Theil des Kolbens und zuletzt, als die Hitze schon ziemlich hoch gestiegen war, bedeckte sich der Rückstand am Boden des Kolbens mit einzelnen kleinen, weissgrauen, glänzenden Krystallen, die der Verf. indess nach ihrem äusseren

Ansehen und mit Rücksicht auf die hohe Temperatur, bei der sie entstanden waren, für Einfach Selenzinn ansprechen musste. Die Menge derselben war übrigens für eine nähere Untersuchung viel zu gering. Es scheint hiernach, dass, sobald höhere Temperaturgrade ins Spiel kommen, sich das Zweifach-Selenzinn nicht unter den Bedingungen seiner Bildung und seines Bestehens befindet. Wie weiter oben angegeben, lässt sich das Zweifach-Selenzinn durch Einwirkung von Iod auf Einfach-Selenzinn darstellen. Man muss dafür sorgen, dass das Gemenge beider möglichst innig und gleichmässig sei. Dann schüttet man dasselbe in eine Glasröhre und leitet durch mässiges Erwärmen an dem einen Ende die Reaction ein. Diese verbreitet sich langsam durch die ganze Masse und es findet, da auf einmal nur kleine Mengen von Substanz in Action treten, in keinem Zeitpunkte eine bedeutende Temperaturerhöhung statt. Unter diesen Umständen bleibt das Zweifach-Selenzinn zum grössten Theile unzersetzt. Immerhin ist es sehr schwierig, auf trockenem Wege ein von Einfach-Selenzinn und Selen völlig freies Zweifach-Selenzinn darzustellen. Der Grund davon liegt hauptsächlich darin, dass sich das Iod wegen seiner krystallinisch blätterigen Beschaffenheit nur äusserst schwierig zu einem feinen Pulver zerreiben und sich folglich nicht innig genug mit dem Einfach-Selenzinn vermengen lässt.

Auch wenn man das Iod, in Schwefelkohlenstoff gelöst, dem feingepulverten Einfach-Selenzinn unter stetem Umrühren zusetzt, ist es kaum zu vermeiden, dass vorübergehend die Bedingungen der Zersetzungsgleichung: $SnSe + 4I = SnI_4 + Se$ Platz greifen; die Folge davon muss sein, dass etwas Einfach-Selenzinn unzersetzt bleibt, welches sich gleichzeitig mit dem freigewordenen Selen dem Zweifach-Selenzinne bemengt.

Ein Verfahren, das von den hier angedeuteten Fehlerquellen fast ganz frei ist und dem der Verf. daher für die Darstellung des Zweifach-Selenzinns den Vorzug giebt, ist das folgende.

Man reibt 5 Th. Iod mit 8 bis 10 Th. von reinem krystallisirten Zinnchlorid so lange zusammen, bis das Gemenge dem unbewaffneten Auge als ein gleichmässiges dunkelgelbes Pulver erscheint. Der Zusatz des Zinnjodids hat lediglich den Zweck, das Pulverisiren des Iods zu erleichtern und er entspricht diesem Zwecke vollkommen. Dem innigen Gemenge von Iod und Zinnjodid setzt man darauf 4 Th. geschlämmtes Einfach-Selenzinn hinzu, mengt Alles durch anhaltendes, aber leises Reiben möglichst innig und fügt auf einmal unter schnellem Umrühren so viel Schwefelkohlenstoff hinzu, dass eine gleichmässige breiartige Masse entsteht. Dieses eine Gemenge von Zinnjodid und Zweifach-Selenzinn behandelt man darauf mit grösseren Mengen Schwefelkohlenstoff, worin sich das Zinnjodid mit Leichtigkeit auflöst, während das Zweifach-Selenzinn als dunkel rothbraunes Pulver ungelöst bleibt. Dieses wird zuletzt auf dem Filtrum mit Schwefelkohlenstoff vollständig ausgewaschen und dann getrocknet.

Das nach der hier beschriebenen Methode dargestellte Zweifach-Selenzinn ist ein dunkel rothbraunes, undeutlich krystallinisches Pulver,

das sich beim Erwärmen auf 100° vorübergehend dunkler färbt. Das specif. Gew. desselben ist = 4,85. Von Wasser und verdünnten Säuren wird es nicht verändert, auch von concentrirter Salzsäure, selbst kochender, wird es kaum angegriffen. Beim Erhitzen mit Salpetersäure wird es allmählig zersetzt, indem selenige Säure in Lösung tritt und Zinnsäure ungelöst bleibt. Königswasser wirkt beim Erwärmen energisch ein und giebt eine vollständige Lösung. Concentrirte Schwefelsäure löst in der Hitze eine nicht unbedeutende Menge von Zweifach-Selenzinn mit schmutzig olivengrüner Farbe; giesst man diese Lösung in viel Wasser, so scheidet sich Selen als rothes Pulver aus, während schwefelsaures Zinnoxyd in Lösung bleibt. Von Kali- und Natronlösung wird das Zweifach-Selenzinn schon in der Kälte, schneller bei mässigem Erwärmen mit blutrother Farbe aufgelöst. Auf Zusatz von Salzsäure zu dieser Lösung wird das Selenzinn als schön dunkelrother Niederschlag wieder abgeschieden. Ammoniak wirkt ähnlich wie die fixen Alkalien.

Der Verf. hat früher (*Pogg. Ann. Bd. 111. S. 249*) gezeigt, dass beim Erhitzen eines Gemenges aus 1 Aequ. Zweifach-Schwefelzinn (Musivgold) und 2 Aeq. Iod eine aus Schwefelkohlenstoff gut krystallisirende Verbindung erhalten wird, die ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten nach als $SnSI_2,SI_2$ aufgefasst werden muss. Der Versuch, auf analoge Weise eine Selenverbindung von entsprechender Zusammensetzung darzustellen, hatte nicht den gewünschten Erfolg. Ein Gemenge von 1 Aeq. Zweifach-Selenzinn und 2 Aeq. Iod schmilzt bei sehr mässiger Temperatur zu einer dunkelblutrothen Flüssigkeit zusammen; bei fortgesetztem Erhitzen sublimirt daraus zuerst etwas Iod, dann Zinniodid. Wird die erstarrte Masse mit Schwefelkohlenstoff behandelt, so löst sich Zinniodid und im Rückstande bleibt Selen. Die stattgehabte Wirkung ist also ausgedrückt durch die Formelgleichung:

$$SnSe_2 + 4I = SnI_4 + Se_2.$$

Ganz denselben Verlauf wie auf trockenem Wege nimmt die Reaction dann, wenn man 1 Aeq. Zweifach-Selenzinn mit einer Auflösung von 2 Aeq. Iod in Schwefelkohlenstoff behandelt; Selen wird ausgeschieden und Zinniodid (nebst einer kleinen Menge Selen) tritt in Lösung. Gegen Brom verhält sich das Zweifach-Selenzinn ebenso wie gegen Iod. (*Poggend. Annal. Bd. 127. S. 624. Mai 1866.*)

Isomorphe Mischungen aus überchlorsaurem und übermangansaurem Kali,

von C. Rammelsberg.

Aus der gemeinschaftlichen Auflösung von 1 Mol. $KClO_4$ und 2 Mol. $KMnO_4$ wurden 3 Krystallanschüsse erhalten von folgender Zusammensetzung:

I.	II.	III.
$\left\{\begin{matrix}KClO_4\\KMnO_4\end{matrix}\right\}$	$\left\{\begin{matrix}KClO_4\\5KMnO_4\end{matrix}\right\}$	$\left\{\begin{matrix}KClO_4\\12KMnO_4\end{matrix}\right\}$

Man pflegt häufig zu sagen, in isomorphen Substanzen finde eine Vertretung der entsprechenden heterogenen Bestandtheile statt. Dass dies nicht nothwendig der Fall sei, das beweist die Isomorphie dieser beiden Salze. Denn Chlor ist einwerthig, Mangan aber zweiwerthig; die Vertretung beider oder die Aequivalenz kann also nur in dem Verhältnisse von 2 At. Chlor gegen 1 At. Mangan (71 : 55) stattfinden. Dem $KMnO_4$ würde KCl_2O_4 entsprechen, und eine Mischung beider wäre

$$K_2\left.\begin{matrix}Mn\\Cl_2\end{matrix}\right\}O_8.$$

Die typischen Formeln $\left.\begin{matrix}K\\ClO_3\end{matrix}\right\}O$ und $\left.\begin{matrix}K\\MnO_3\end{matrix}\right\}O$ setzen einwerthige Säureradicale voraus, abstrahiren also von der Ungleichwerthigkeit des darin enthaltenen Chlors und Mangans, ein theoretisch jedenfalls schwer zu erklärender Punkt. In jedem Falle sieht man, dass die Isomorphie zweier Körper nichts mit der chemischen Aequivalenz der in ihnen enthaltenen Elementaratome zu schaffen hat.

Noch neuerlich ist die Behauptung ausgesprochen worden, dass sich die Bestandtheile isomorpher Körper in ungleichen Atommengen ersetzen können, welche dann aber chemisch gleichwerthig, d. i. äquivalent seien, und man hat dies polymere Isomorphie genannt.

So lange man die Isomorphie aus der Art und Zahl der Elementaratome der isomorphen Moleküle erklären will, wird man immer von Vertretung sprechen. Die geometrische Formengleichheit zweier Körper ist aber doch zunächst nur eine Folge der gleichen Lagerung ihrer physikalisch kleinsten Theilchen, d. h. ihrer Moleküle, welches auch deren chemische Natur sein mag. Deshalb sind Elemente isomorph, und deshalb giebt es auch isomorphe Verbindungen, deren Moleküle höchstens eine ähnliche, mitunter eine ganz verschiedene chemische Natur haben. Man muss sich also überzeugen, dass isomorphe Moleküle auch chemisch analog sein können, dass aber diese Analogie nicht Ursache der Isomorphie ist. Deshalb ist auch von einer Vertretung bei isomorphen Körpern keine Rede, und eine isomorphe Mischung ist eine moleculare Aneinanderlagerung nach dem Symmetriegesetze, welches die Moleküle der einzelnen sogenannten isomorphen Körper beherrscht.

(*Poggend. Ann. Bd. 128. S. 169. Juni 1866.*)

Ueber die Isomerie in der Allylreihe,

von Oppenheim.

Als die Allylverbindungen durch die Untersuchungen von Berthelot, de Luca, Cavour und Hofmann bekannt wurden, wurde die Frage der Isomerie weniger lebhaft besprochen als heute und man hat seitdem nicht selten das Iodür, Bromür und Chlorür des Allyls mit den ...men Iod-, Brom- und Chlorpropylen bezeichnet. Es ist jetzt darüber

zu entscheiden, ob diese Namen wirklich synonym sind oder ob zwischen den Substitutionsproducten des Propylens und den Allyläthern ein Fall von Isomerie vorliegt, der gegenwärtig fast jeden Tag neure interessante und unvorhergesehene Beispiele bringt.

Unter den Substitutionsproducten des Propylens ist das Chlorpropylen am besten bekannt und am leichtesten herzustellen, seit FRIEDEL die Identität desselben und eines von den Producten der Einwirkung des Acetons auf Phosphorsuperchlorid nachgewiesen. Der Verf. hat nun ein Verfahren aufgefunden, welches die Herstellung grösserer Mengen von Chlorallyl gestattet.

Wenn man oxalsaures Allyl mit einer alkoholischen Lösung von Chlorcalcium mischt und in geschlossenen Gefässen auf 100° erwärmt, so erhält man einen reichlichen Absatz von oxalsaurem Calcium. Fügt man Wasser hinzu und destillirt aus dem Wasserbade, so erhält man unter den ersten Destillationsproducten Allylchlorür, welches bei dieser Reaction entstanden ist. Ein noch einfacheres Mittel zur Darstellung dieses Körpers gründet sich auf die grosse Verwandtschaft des Quecksilbers zum Iod. Wenn man Iodallyl mit dem gleichen Volumen gewöhnlichen Alkohols und einem geringen Ueberschusse von Quecksilberchlorid mischt, so erhält man unter starker Wärmeentwicklung rothes Iodquecksilber und durch Destillation eine Flüssigkeit, welche beim Vermischen mit Wasser ein oben aufschwimmendes zwischen 40 u. 75° übergehendes Oel abscheidet. Die ersten Portionen sind theilweise in Wasser löslich. Ihrem Geruche und ihrer Zusammensetzung nach bestehen sie aus gewöhnlichem Aether. Die letzten Portionen gaben bei der Analyse Zahlen, welche der Zusammensetzung des Allyläthers entsprachen. Der grösste Theil, der zwischen 43 und 50° übergeht, ist fast reines Allylchlorür. Die Reaction, in Folge der dieser Körper entsteht, wird durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

$$2\,C_3H_5I + HgCl_2 = HgI_2 + 2\,C_3H_5Cl,$$
$$C_3H_5Cl + C_2H_6O = (C_3H_5)(C_2H_5)O + HCl,$$
$$HCl + C_2H_6O = H_2O + C_2H_5Cl,$$
$$C_2H_5Cl + C_2H_6O = (C_2H_5)_2O + HCl$$
$$HCl + (C_3H_5)(C_2H_5)O = C_3H_5Cl + C_2H_6O.$$

Durch fractionirte Destillation lässt sich das Allylchlorür, welches zwischen 44 und 45° siedet, leicht trennen. Seine Dichte ist = 0,9340 bei 0°. Das Chlorpropylen siedet bei 25,5° und hat die Dichte 0,9307. Beide Körper sind daher isomer, was noch ausserdem aus ihren Reactionen erhellet. Chlorpropylen mit Natriumäthylat bei 120° behandelt, setzt sich bekanntlich ganz in Allylen um. Allychlorür dagegen reagirt auf alkoholisches Kali schon unter 100° und giebt damit nur Allyläther. Der Wasserstoff der Allyläther ist fester mit dem Kohlenstoffe verbunden, als der der Propylenverbindungen, man kann ihn nur durch vollständige Zerstörung des Allylmolekülś vom Kohlenstoffe trennen. So erhält man, wenn man Dämpfe von Allyljodür durch eine unter Rothgluth erhitzte Röhre leitet, keine Spur von Allylen, sondern nur Aethylen, Propylen und Kohlenstoff. Endlich verbinden sich die Substitution-

producte des Propylens schwer mit anderen nicht gesättigen Verbindungen. Die Isomeren der Allylreihe hingegen geben leicht durch directe Addition neue Verbindungen, über welche der Verf. später genauere Mittheilungen zu machen gedenkt.

Die Reactionen von Quecksilberchlorid auf Iodüre von Alkoholradicalen scheinen sich verallgemeinern zu lassen. Der Verf. hat auf demselben Wege die Chlorüre des Amyls und Aethyls dargestellt. Cyanquecksilber mit einer alkoholischen Lösung von Aethyl behandelt gab Cyanwasserstoffsäure und gewöhnlichen Aether. (*Comptes rend. T. 62. p. 1085. Mai 1866.*)

Die Fette im Zustande der Emulsion nach Mége-Mouriés und Bedeutung dieses Zustandes für die Verseifung,

von Dr. Fr. Knapp.

Das von Mège-Mouriès empfohlene (*Centralbl. 1864 S. 859*) und von A. de Milly und A. Legrand (*Centralbl. 1865. S. 669*) kritisirte Verfahren zur Darstellung der Fettsäuren ist vom Verf. unter Mitwirkung von Bosse einer neuen Prüfung unterworfen worden. Insofern es sich um die Verseifbarkeit des Talges handelt, war es angezeigt, als Mittel zur Herstellung der Emulsion Seife und andere Fette (des Eigelbs, der Galle) auszuschliessen. Man rieb daher den bei 45° im Mörser geschmolzenen Talg mit Stärkegummi zusammen und verwandelte die Mischung nach dem bekannten pharmaceutischen Handgriffe, d. h. unter allmähligem Zusatze von Wasser, der gleichen Temperatur und stetigem Umrühren mit dem Pistill, welches bis zum vollständigen Erkalten fortgesetzt wurde, in eine dünnflüssige Emulsion. Aus der reinweissen, sehr gleichförmigen Flüssigkeit schied sich der zertheilte, inzwischen starr gewordene Talg nach einigem Stehen ziemlich vollständig als dicker Rahm an der Oberfläche ab. Durch Decantiren der darunter befindlichen Flüssigkeit, Schütteln mit reinem Wasser, abermaliges Abscheiden des Rahms u. s. f. liess sich das Gummi wegschaffen, was durch Auswaschen auf dem Filter ungleich mühsamer und schwieriger ist. Man erhält auf diese Art den feinzertheilten Talg in Wasser aufgeschlämmt, in Form einer Emulsion.

Unter dem Mikroskop betrachtet, erschien diese Talgemulsion als ein Haufwerk von kugelrunden, durchsichtigen Körperchen mit einer etwas unebenen Oberfläche. Diese Kügelchen sind zwar von verschiedenem Durchmesser, aber im Allgemeinen sehr klein und zwar so klein, wie die feinsten Stärkekörnchen von Hülsenfrüchten. Grössere Körnchen finden sich nur sehr vereinzelt. Eine Probe dieser Talgemulsion erhielt sich — im Einklange mit Mège-Mouriès' Angabe — nach einer Aufbewahrung von 10 Monaten, noch vollkommen frisch und ohne allen ranzigen Geruch. Diese Haltbarkeit verliert das Befremdende, wenn man erwägt, dass mit der Bildung der Emulsion,

diesem Pulverisiren auf nassem Wege, d. h. mit dem hohen Grade der Zertheilung des Talges nothwendig auch eine ebenso gründliche Auswaschung Hand in Hand gehen muss. Die Kügelchen sind durch diese Auswaschung von denjenigen Stoffen, welche die freiwillige Zersetzung der Neutralfette einzuleiten pflegen (thierische Stoffe, Blutbestandtheile) ganz oder nahezu befreit.

Die Versuche mit der Verseifbarkeit der Talgemulsion begannen mit der Wiederholung des Versuchs von M-M., und zwar mit einer Lauge, die durch Auflösen von 20 Gew. Th. geschmolzenen Aetznatrons in 80 Gew. Th. Wasser erhalten war, also der stärksten Feuerlauge der Seifensieder entsprach. Eine Portion der Talgemulsion, oder vielmehr (um möglichst wenig Wasser mit einzuführen) des auf der Oberfläche derselben abgeschiedenen Rahms, in einem Ueberschuss dieser Lauge zertheilt und bei einer Temperatur zwischen 45° und 60° der Ruhe überlassen, bildet nach wenigen Stunden eine zusammenhängende, über der Lauge schwimmende Schicht, die sich nach dem Erkalten in eine feste Decke verwandelt. Nach dem Abgiessen der Lauge und Abspülen, zerging die Masse in kaltem Wasser zu einem weisslichen Brei. In der Siedehitze löste sie sich bis auf eine schwache Trübung auf und gestand nach dem Erkalten zu einer weisslichen, undurchsichtigen Gallerte; diese in der Wärme geschmolzen und mit Kochsalz versetzt, schied sich in eine klare Salzlösung und eine darauf schwimmende zähe Schicht, die mit dem Erkalten zu einer festen Gallerte gestand. In Alkohol löste sich die aus der Emulsion unter dem Einflusse der Lauge entstandene Masse ebenfalls, die Lösung gestand zu einer durchsichtigen Gallerte. Säuren schieden aus der wässerigen Lösung eine in Alkohol lösliche Fettschicht. Kalkwasser, ebenso essigsaures Blei, gaben mit der wässerigen Lösung jener Masse unlösliche Niederschläge. Kurz, das Product der Einwirkung der Lauge auf die Talgemulsion verhielt sich in Uebereinstimmung mit M-M's. Beobachtung als Seife.

Bei 45° ist der Talg eben flüssig; es fragte sich daher, ob diese oder überhaupt höhere Temperatur und der tropfbar flüssige Zustand des emulsirten Talges Bedingung seiner Umsetzung in Seife sei. Eine Mischung jener Lauge im Ueberschusse mit Talgrahm, durch Rühren gemischt und ohne Erwärmung bei der gewöhnlichen Temperatur des Laboratoriums im Winter über Nacht stehen gelassen, hatte am Morgen einen Seifenkuchen von gleicher Art wie im vorhergehenden Versuche, nur von etwas mürberer Beschaffenheit gebildet. Die Verseifung des Talges im feinzertheilten Zustande findet daher nicht weniger statt, wenn derselbe der Lauge in fester Form und bei gewöhnlicher Temperatur geboten wird.

Eine weitere Frage, die sich hieran knüpft, ist die, ob die Verseifung des Talgs, in festen Kügelchen zertheilt, nur mit Lauge von 20 p. c. oder auch mit schwächerer Lauge stattfindet. Zu diesem Ende verdünnte man 5 C.-C. der 20procent. Lauge nach einander mit:

5, 10, 20 zuletzt 50 C.-C. Wasser

und erhielt so Laugen von resp.

11,1 — 7,7 — 4,9 und 2,3 p. c.

Aetznatron. Jede dieser Laugen wurde, in derselben Weise wie die anfänglich stärkste, im Ueberschusse mit Talgrahm in der Kälte zusammengestellt. Die drei ersten Laugen verhielten sich wie die 20procentige, die Talgemulsion war in einen Seifenkuchen verwandelt; bei der 2,3 p. c. Lauge dagegen war nur ein wenig mit Weingeist ausziehbare Seife gebildet. Demnach ist ein Gehalt der Laugen bis herab zu 3 p. c. noch hinreichend, Talgemulsionen in einigen Stunden und in der Kälte zu verseifen.

Zu den bis dahin beschriebenen Versuchen ist zu bemerken, dass die gebildete Seife nach dem Abscheiden der Lauge und Auflösen in kochendem Wasser in keinem Falle einen völlig klaren Seifenleim bildete. Stets erschien der Seifenleim durch eine sehr kleine Menge unverseiftes Fett schwach getrübt. Höchst wahrscheinlich rührt dieser Umstand von den gröberen Talgkügelchen her, welche sich in der Emulsion vertheilt finden.

Durch den ganzen Vorgang der Verseifung des festen Talgs in Kügelchen bei gewöhnlicher Temperatur war es nahe gelegt, den Process der mikroskopischen Beobachtung zu unterwerfen. Zu dem Ende muss man sich so einrichten, dass die Lauge auf dem Objectträger sich weder durch Eintrocknen, noch durch Anziehen von Kohlensäure verändert. Dazu genügt es, den zu beobachtenden Tropfen Lauge auf dem Objectglas mit einem Ringe von Paraffin zu umgeben und auf diesen das erwärmte Deckelgläschen aufzukitten. Ferner erleichtert man sich die Beobachtung sehr, wenn man die Emulsion mittelst weiteren Laugenzusatzes soweit verdünnt, dass ein Tropfen nur noch einige Talgkügelchen enthält, die in dem Sehfelde getrennt und weit auseinander liegen. So vorgerichtete Proben werden von Stunde zu Stunde untersucht. — Anfangs zeigten sich die Talgkörperchen in der Lauge unverändert; nach 4—6 Stunden erschien die Kugelform weniger regelmässig und die Grenze zwischen dem Rande der Körner und der umgebenden Lauge weniger scharf. Dieser Mangel an scharfer Begrenzung nimmt mehr und mehr zu, bis die Talgkörnchen am nächsten Morgen statt der Kugelform eine unregelmässige Gestalt angenommen haben. Sie erscheinen dann im Sehfeld nicht mehr ganzrandig, sondern mehr buchtig, von undeutlicher Begrenzung und zugleich mit einem in der Lauge entstandenen Hofe umgeben, dessen Breite etwa dem Radius der Körnchen gleichkommt; dieser Hof vergrössert sich eine Zeit lang, während die Form des Talgkörnchens verschwommener wird. Am zweiten Tage ist in der Regel keine Aenderung mehr wahrnehmbar.

Wie man sieht, findet ein lebhafter Austausch der Bestandtheile des Talgkörnchens mit denen der Lauge statt; die Verseifung greift in jedem einzelnen Kerne Platz, sie geht in allen Talgkörnchen gleichzeitig vor sich. Man begreift damit leicht die grosse Wirksamkeit der „Pulverisirung“ des Talges auf dem nassem Wege der Emulsion;

bei den mikroskopisch kleinen Talgkügelchen reicht der Angriff der Lauge bis in den Mittelpunkt, denn die Anfangs gebildete Seifenhülle, bekanntlich in stärkerer Lauge unlöslich, ist stets dünn genug, um auch das letzte Fettpünktchen im Innern für die Lauge auf dem Wege der Diffusion erreichbar zu machen. Der grössere Klumpen Talg würde sich unter den Bedingungen des Versuchs, d. h. in der Kälte, mit einer Lage Seife umgeben, die alsbald eine hinreichende Dicke annimmt, um den Zutritt der Lauge zu dem unveränderten Fett im Innern unmöglich zu machen. Diese Wahrheit lässt sich sehr gut aus folgendem Versuche erkennen: Man liess Baumöl mittelst einer Pipette vorsichtig auf Aetznatronlauge von 20 p. c. laufen, so dass beide, ohne sich zu mischen, 2 getrennte Schichten bildeten; so blieb das Gefäss ruhig in der Kälte stehen. Am anderen Tage fand sich zwischen dem obenaufschwimmenden Oele und der darunter befindlichen Lauge eine dünne, harte Seifenkruste als feste Zwischenwand. Diese Seifenkruste nahm mit der Zeit noch etwas an Dicke zu, aber die Oelschicht blieb von da ab mehrere Wochen unverändert und war selbst nach Monaten noch vorhanden. Als man die Seifenkruste mittelst eines Glasstabes durchstiess, zerbrach sie in Scherben wie hartes Wachs. Ganz wie Baumöl verhielt sich auch Mandelöl.

Die grosse Wirksamkeit des état globulaire beruht demnach nicht sowohl in der Kugelform der Talgtheile, als in der mikroskopischen Kleinheit derselben. In der That hat nicht blos die Zertheilung der Fette durch Emulsion, sondern auch die Zertheilung auf irgend einem beliebigen anderen Wege den gleichen Erfolg, z. B. durch Auflösung. Als man eine Auflösung von Talg in Aether mit Aetznatronlauge von 20 p. c. in der Kälte zusammenbrachte, und unter öfterem Umschütteln stehen liess, hatte sich am anderen Tage der Inhalt des Gefässes in 2 Schichten geschieden: die untere bestand aus der überschüssigen, nunmehr gelbgefärbten Lauge, die obere aus einer durchsichtigen Seifengallerte mit dem Aether, der keinen unverseiften Talg mehr enthielt. Unmittelbar über der Lauge war die Seifengallerte zu einer festen Haut verdichtet. Als man den Versuch wiederholte, aber mit der Abänderung, dass das Schütteln unterblieb und die ätherische Talglösung unter Vermeidung jeder Vermischung auf die Lauge gebracht wurde, entstanden 3 Schichten: zuerst die gelbe Lauge, darüber eine im Ansehen dem Opodeldoc ähnliche warzige Zwischenlage, die dem Schütteln widerstand, ohne zu zerreissen, obenauf eine Schicht Aether, reichlich Talg enthaltend*, der auch nach längerer Zeit nicht verschwand.

Dass die Zersetzung der Neutralfette bei den Versuchen mit emulsirtem Talge durch ätzende Alkalien nicht plötzlich vor sich geht, wie die der kohlensauren Salze durch Salzsäure z. B., sondern mehrere

* Dieser unverseifte Rückstand hat nicht mehr den anfänglichen Schmelzpunkt des Talges, sondern derselbe liegt so tief, dass der Rückstand kaum zum Gestehen zu bringen ist. Werden die festen Neutralfette (Palmitin) etwa früher verseift als die flüssigen (Olein)?

Stunden braucht, liegt lediglich daran, dass gleich bei der ersten Einwirkung ein in der Lauge unlösliches, je nach ihrer Concentration mehr oder weniger dichtes Product (die Seife) entsteht und das noch unzersetzte Fett mit einer Hülle aus Seifengallerte umgiebt, durch welche hindurch das Alkali seinen Weg zu machen hat. Wählt man anstatt der Alkalien eine Basis, deren Seife nicht gallertartig auftritt, sondern aus losen Flocken besteht, durch deren Lücken und Zwischenräume die Lösung der verseifenden Base und das Fett stets in Berührung bleiben, so fällt jenes Hinderniss weg. Schüttelt man z. B. Talgemulsion einige Augenblicke mit einem Ueberschusse von klarem Kalkwasser, so erfolgt sofort eine Art Gerinnung; statt des milchartig vertheilten Talges sieht man nur noch verhältnissmässig grosse geschiedene Flocken von Kalkseife in der Flüssigkeit. — Wenn es gelänge, die Verseifung in einer Flüssigkeit vorzunehmen, welche Fett, Lauge und Seife gleichmässig auflöst, innerhalb welcher mithin jene, den Fortgang des Processes hemmende Hülle von Seifengallerte von vorn herein unmöglich ist, so müsste die Seifenbildung ohne Verlust an Zeit vor sich gehen. In der That, wenn man eine Lösung von Ricinusöl und von Aetznatron, beide in Alkohol zusammengiesst, so hört das Gemisch sofort auf durch einen Ueberschuss von Wasser milchig zu werden, enthält mithin kein unverändertes Ricinusöl mehr. Nach dem Verdunsten bleibt eine glänzende durchsichtige Seifengallerte. Bei diesem Versuch wird also Ricinusöl sofort und zwar vollkommen von dem Alkali in Seife und Glycerin umgesetzt, weil jedes Atom Fett, so zu sagen, nackt dem Angriff der Lauge dargeboten, weil nichts vorhanden ist, was sich zwischen die angreifende Lauge und das Fett einschiebt, wie bei jenen Versuchen mit der Talgemulsion die im Anfang gebildeten, die Kügelchen umgebenden Seifenhüllen. Diese Seifenhüllen werden bei Anwendung von schwächerer Lauge mehr Wasser aufnehmen und dadurch zwar stärker, aber auch lockerer und für die Lauge durchdringlicher; die Stärke der Lauge ist daher auf Talgemulsion durchaus nicht maassgebend und lässt einen weiten Spielraum zu, umsomehr, als die Lauge in allen Fällen nur einen mikroskopisch kurzen Weg von der Oberfläche der Kügelchen bis zu ihrem Mittelpunkte zurückzulegen hat.

Vergleicht man die Erscheinungen der Verseifung im Kessel des Seifensieders mit denen der mitgetheilten Versuche, so erscheint die Schwierigkeit, die man bei der Arbeit im Grossen zu überwinden hat, und der grosse Aufwand an Zeit im ersten Augenblicke paradox. Der Stand der Dinge ist im Beginn des Processes auf beiden Seiten so gleich, dass man keine grössere Schwierigkeit im Grossen erwarten sollte, wie bei den Versuchen im Kleinen, denn der Seifensieder arbeitet ja im Grunde nie anders als mit Fett- oder, um bei dem vorliegenden Beispiel stehen zu bleiben, mit Talgemulsion.

Talg mit viel Wasser, dem man etwas 20 p. c. Aetznatronlauge zugesetzt hatte, erwärmt bis zum Schmelzen, gab eine völlig flüssige, gleichförmige Emulsion. Diese Emulsion, sogleich mit etwa demselben Vol. Aether geschüttelt, schied sich in 2 Schichten: die obere ätherische enthielt den unveränderten Talg, die untere musste neben der

noch unverbrauchten Lauge die Seife enthalten, wenn sich solche gebildet hatte. Wirklich brachte Salzsäure durch Uebersättigung eine Gerinnung hervor, das Gerinnsel schmolz beim Erwärmen zu Fetttröpfchen zusammen.

Insofern nun bei der Verseifung im Grossen im ersten Augenblick etwas Seife gebildet und durch Vermittelung dieser der Talg mit der Lauge emulsirt wird, sind alle Bedingungen für den Fortgang der Verseifung ohne weiteres Zuthun gegeben, wie bei den Eingangs beschriebenen Versuchen. Um sich auch hiervon zu versichern, erwärmte man Talg mit 20 p. c. Lauge langsam bis zum Schmelzen, verwandelte das Gemisch durch Umschütteln in eine gleichförmige Emulsion und liess diese in der Kälte über Nacht stehen. Am anderen Tage hatte sich die Emulsion in einen Kuchen oder feste Masse verwandelt; diese Masse löste sich nach ihrer Trennung von der Lauge im kochenden Wasser (obwohl etwas milchig getrübt), erstarrte beim Erkalten zu einer Gallerte, liess sich mit Kochsalz aussalzen, kurz, verhielt sich wie Seife. Genau dasselbe ergab sich bei dem gleichen Versuche mit Baumöl, nur war die Lösung des Seifenkuchens in heissem Wasser fast ganz klar und durchsichtig.

Wenn das Fett mit dem Beginne der Arbeit im Grossen sich in Emulsion verwandelt, die nach einigen Stunden in der Kälte von selbst zu Seife wird, so sollte man denken, müsste die Verseifung im Kessel des Seifensieders unter dem Einflusse der mechanischen Bewegung des Siedens und des Rührscheits, verbunden mit der Wärme, um so rascher vor sich gehen. Dies ist in der Wirklichkeit nicht gerade der Fall, aller Wahrscheinlichkeit nach darum, weil die Siedehitze den eigentlichen, durch die Bildung von Emulsion errungenen Vortheil wieder aufhebt. In der kalten Mischung schwimmen die Fettkügelchen der Emulsion isolirt, von ihren Seifenhüllen umschlossen, in der Lauge. Dem Angriff dieser letzteren sind daher diese Körperchen von allen Seiten frei zugänglich. In der Siedehitze erweichen jene Seifenhüllen, verlieren die gallertige Beschaffenheit und vereinigen sich, in eine dickliche Seifenlösung übergehend, zu einer einzigen Masse. Damit ist zunächst die vorher höchst ausgedehnte Berührungsfläche mit der Lauge ebensosehr verkleinert, aber unter den herrschenden Umständen tritt sofort eine andere Erscheinung ein, welche die Lage der Dinge wesentlich ändert. Seifenlösungen, namentlich concentrirtere Seifenlösungen, lösen in der Siedehitze eine erhebliche Menge Fett auf. In diesem Zustande muss die unvollkommene Seife durch Zusatz von Lauge, also durch allmählige Sättigung in neutrale, verkäufliche Seife übergeführt werden. Diese Sättigung kann nur allmählig und nur mit Lauge mässiger Stärke geschehen, weil die Seife in stärkerer Lauge unlöslich sich abscheidet und der Einwirkung des Alkalis zu sehr entrückt wird. Wie man weiss, beruht der in der Praxis im Grossen erforderliche Aufwand an Mühe und Zeit wesentlich in der Nothwendigkeit jener allmähligen Sättigung der Seife mit Alkali, der ersten Bedingung ihrer Brauchbarkeit.

Welchen Werth die vorstehenden Betrachtungen über Fette ir

Zustande der Emulsion für die praktische Seifensiederei haben, muss vorläufig dahingestellt bleiben und lässt sich nur durch Untersuchung der quantitativen Zusammensetzung der Producte aus Lauge- und Fettemulsion in der Kälte entscheiden. Allerdings scheint es Vortheil zu bieten, das Fett, nachdem es durch Mischen mit der erforderlichen Lauge in Emulsion verwandelt ist, längere Zeit ohne Erwärmung oder bei etwa 50° stehen zu lassen und die so auf kaltem Wege vorgebildete Seife durch eine kurze nachträgliche Behandlung in der Siedehitze nur zu vollenden. (*Polyt. Journ. Bd. 180. S. 309. Mai 1866.*)

Kleine Mittheilungen.

Neues Verfahren zur Bestimmung des specifischen Gewichtes fester Körper, von S. Persoz. Das Verfahren besteht im Allgemeinen darin, dass die zu untersuchenden Substanzen in mit Glasstöpseln oder Hähnen verschliessbare Gefässe von genau bekanntem Inhalte gethan und dann dieses Gefäss mit einem Aufsatz versehen wird, welcher Wasser in jenes hinabfliessen lässt und dafür die noch in demselben enthaltene Luft aufnimmt. Eine graduirte Röhre gestattet die Bestimmung des Luftvolumens. Die Differenz zwischen dem Flascheninhalte und dem Volumen der ausgetretenen Luft ist gleich dem Volumen des zu untersuchenden Körpers. Mit Hülfe der so erhaltenen Zahl und des absoluten Gewichts berechnet man das specifische Gewicht. Nach dieser Methode hat der Verf. das spec. Gewicht vieler Getreidesorten bestimmt. (*Annal. de conservation des arts et métiers T. V. P. 532.*)

Ueber die Gewinnung von Chlorbarium und Schwefel als Producte der Condensation der schwefligen Säure in chemischen Fabriken und Hüttenwerken, von H. Wagner in Bensheim. Es ist zur Genüge bekannt, mit welchen Schwierigkeiten derartige Unternehmungen in ihrer Umgebung oft zu kämpfen haben, da die Wirkung der schwefligen Säure auf die Vegetation eine sehr zerstörende ist. In der Regel sucht man die schweflige Säure durch möglichst hohe Essen in die Atmosphäre überzuführen; allein, abgesehen davon, dass dies bei schwerer, feuchter Luft kein ganz sicheres Mittel ist, diese Säure für die Vegetation ganz unschädlich zu machen, ist man auch nicht bei allen, besonders aber hüttenmännischen Werken, im Stande, hohe Essen aufzuführen.

Im Nachstehenden soll ein Verfahren angegeben werden, in welchem nicht nur alle schweflige Säure vollständig condensirt wird, sondern auch werthvolle Nebenproducte erzielt werden, welche die hierzu erforderlichen Anlagen reichlich bezahlt machen.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass gasförmige schweflige Säure in Berührung mit Schwefelwasserstoffgas zerlegt wird, und zwar so, dass Schwefel abgeschieden wird, und Wasser entsteht. Als Material zur Entwickelung des Schwefelwasserstoffs soll im vorliegenden Falle Schwefelbarium verwendet werden. Derselbe wird in geeigneten Apparaten (ähnlich denjenigen zur Chlorgasentwickelung) dargestellt, indem man das Schwefelbarium mit der entsprechenden Menge verdünnter Salzsäure übergiesst. Der mit etwas Wasserdampf vermengte Schwefelwasserstoff wird mit der aus den Röstöfen oder anderen Apparaten entweichenden schwefligen Säure — nachdem dieselbe auf ihrem Wege etwas abgekühlt ist — in gemauerten Canälen so zusammengebracht, dass eine vollständige Mengung stattfindet. Die gasförmige schweflige Säure tritt sofort ihren Sauerstoff an den Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs ab und bildet Wasser, während der Schwefel von beiden Gasen in höchst fein zertheiltem Zustande abgeschieden wird; zu 1 Aeq. schwefligsaurem Gase sind 2 Aeq. Schwefelwasserstoffgas nothwendig, wenn eine gegenseitige Zersetzung stattfinden soll, indem SO_2 und 2 HS in 3 S und 2 HO zerfallen. Die Zersetzungsproducte lassen sich in grossen Räumen, die mit einer Esse in Verbindung stehen, leicht condensiren, wenn daselbst für die gehörige Abkühlung Sorge getragen wird.

Als Product erhält man auf der einen Seite einen höchst feinzertheilten Schwefel, der zu technischen Zwecken verwendbar ist. Auf der anderen Seite erhält man

eine Chlorbariumlauge, die unter bekannten Cautelen entweder zur Krystallisation verdampft oder zur Darstellung von künstlichem schwefelsauren Baryt und anderen Barytpräparaten verwendet wird.

Wird künstlicher schwefelsaurer Baryt dargestellt, so enthalten die über denselben stehenden sauren Laugen, nachdem mit Schwefelsäure vollständig ausgefällt ist, die zur Zersetzung des Schwefelbariums verwendete Salzsäure im verdünnten Zustande, welche dann immer wieder zur Zersetzung neuer Schwefelbariummengen in immer neuem Kreislaufe dienen kann, indem der unvermeidliche Verlust ersetzt wird.

Führte der zur Darstellung des Schwefelbariums verwendete Schwerspath Erze, als Silber, Kupfer, Blei, so finden sich dieselben im Rückstande als Schwefelmetalle concentrirt.

Bei dem hohen Werthe und der vielseitigen Verwendung, welche die Barytpräparate in letzter Zeit in der Technik gefunden, ist die sichere Rentabilität dieses Vorschlages wohl nicht in Zweifel zu ziehen. *(Polyt. Centralbl. S. 1309. Oct. 1865.)*

Ueber die Zusammensetzung des Glaukonits, von Dr. K. Haushofer. Die grünen Körner, welche unter dem Namen Glaukonit als eine charakteristische Einmengung gewisser sedimentärer Steine bekannt sind, waren schon mehrmals Gegenstand der chemischen Untersuchung. Bei Vergleichung der Analysen findet man jedoch nur in wenig Fällen eine annähernde Uebereinstimmung. Der Verf. hat folgende baierische Vorkommen untersucht:

Fundort		$\dddot{Si}$	$\dddot{Fe}$	$\dot{Fe}$	$\dddot{Al}$	$\dot{Ca}$	$\dot{Mg}$	$\dot{K}$	$\dot{H}$
Kressenberg	1. a)	49,5	22,2	6,8	3,2	—	—	8,0	9,5
	b)	50,4	22,3	6,5	2,6	—	—	7,5	9,6
	c)	49,6	21,3	6,9	3,4	—	0,3	7,8	9,6
Kressenberg	2.	43,6	32,8	3,0	5,1	Spur	1,5	5,6	7,7
Roding	4. a)	50,2	28,1	4,2	1,5	—	—	5,9	8,6
	b)	49,8	29,6	4,4	1,4	—	—	5,9	8,9
	c)	49,9	28,8	4,6	1,4	—	—	6,8	8,8
Roding	5. a)	48,7	20,8	4,1	7,0	—	—	5,7	12,7
	b)	50,6	19,3	3,5	6,9	—	—	5,8	12,8
	c)	49,0	20,1	3,9	7,3	—	—	5,8	12,8
Benedictbeuern		47,6	21,6	3,0	4,2	2,4	1,4	4,6	14,7
Ortenburg		48,99	25,8	4,8	6,4	0,78	Spur	5,18	8,98
Sorg		50,8	21,8	3,1	6,7	Spur	4,2	3,1	9,8
Bayreuth	a)	48,6	23,6	3,5	7,1	—	—	5,8	10,1
	b)	49,6	23,6	3,0	7,0	—	—	5,7	10,1

(Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 97. S. 353.)

Explosion des gefrorenen Nitroglycerins. Nitroglycerin erstarrt unter + 6°—8° R. und explodirt dann durch blosse Reibung, weswegen man die gefrorenen Stücke nicht durch Schlagen zerkleinern darf. Schachtmeister Krause, der dies mit einem 6—8 Pfund schweren Klumpen versuchte, wurde durch Explosion hoch in die Luft geschleudert und dann in einen 40—50′ tiefen Schacht gestürzt. *(Schlesische Zeitung, November 1865.)*

Ueber das Entgypsen der Knochenkohle, von C Stammer. Während man früher die Knochenkohle ausschliesslich mit kohlensaurem Natron auskochte, um sie von ihrem Gypsgehalte zu befreien, ist neuerdings das kaustische Natron vielfach als wirksamer zu diesem Zwecke empfohlen worden. Es ist, soviel bekannt, bisher durch bestimmte Versuche noch nicht erwiesen worden, wie sich diese beiden Stoffe zu einander in Bezug auf den in Rede stehenden Zweck verhalten, wohl aber hört man vielfach Zweifel gegen die Anwendbarkeit des kaustischen Natrons überhaupt äussern.

Die Versuche, welche der Verf. unter Mitwirkung von R. Schorf in Bezug auf diesen Gegenstand ausgeführt hat, haben ihn zur Aufstellung folgender Sätze geführt:

1. Die Zersetzung des Gypses geschieht selbst in gepulverter Knochenkohle bei Anwendung von 1 oder 2 Aeq. kohlensaurem oder kaustischem Natron nur unvollstän-

dig und namentlich viel unvollständiger als bei reinem Gyps. 2. Die sogenannten Halbfabricate (kaustisches Natron mit viel fremden Salzen verunreinigt) sind jedenfalls zu verwerfen, da der Mangel an Reinheit keinesfalls durch erhöhte Wirkung gegen diejenige bei dem reineren kohlensauren Natron ausgeglichen wird. 3. Bei gleichen Preisen für das Aeq. kohlensauren und kaustischen Natrons und gleichen Mengen sie begleitender fremder Salze ist es ziemlich gleichgültig, welche von beiden Verbindungen zum Entgypsen angewandt wird. Es dürften dann nur anderweitige Rücksichten, etwa auf die Löslichkeit anderer Verunreinigungen, für das kaustische Natron sprechen. 4. Ist das kaustische Natron, wie dies wohl an den meisten Orten der Fall sein wird, bei nicht verschiedenem Gehalte an fremden Salzen bemerklich theurer als das kohlensaure, so ist das letztere vorzuziehen. 5. In jedem Falle sind mindestens 2 Aeq. Natron auf 1 Aeq. Gyps anzuwenden. *(Polyt. Journ. Bd. 178. S. 451. Dec. 1865.)*

Adamin, eine neue Mineralspecies, von C. Friedel. In einem Minerale von Chañarcillo (Chili) fand der Verf. krystallinische Körner von honiggelber Farbe und ziemlich lebhaftem Glasglanze. Härte zwischen Flussspath und Kalkspath; leicht löslich in Salzsäure, und wie es scheint, auch in Essigsäure. Dichte 4,388 bei 18°. Die Analyse ergab:

		Sauerstoff		Berechnet: $AsZn_2HO_5$
Arsensäure	39,95	13,89	5,00	40,20
Zinkoxyd	54,32	10,73	3,98	56,64
Eisenoxydul	1,48	0,33		
Magnesia	Spur			
Wasser	4,55	4,04	1,45	3,14

Des Cloizeaux giebt eine ausführliche krystallographische Beschreibung dieses Minerals. *(Compt. rend. T. 62. p. 692 et 695. Mars 1866.)*

Ueber einen neuen Farbstoff aus der Faulbaumrinde, von Dr. L. A. Buchner. Das vom Verf. vor 12 Jahren entdeckte Rhamnoxanthin *(Centralbl. 1854. S. 70)* sublimirt in Form goldgelber Krystallplättchen. Später aber mischen sich demselben gelbrothe oder morgenrothe nadelförmige Prismen bei. Dieser neue Farbstoff ist offenbar ein Product der Zersetzung des Rhamnoxanthins unter dem Einflusse der Wärme. Er zeigt in seinem Aussehen eine so grosse Aehnlichkeit mit dem Alizarin, dass er davon kaum unterschieden werden kann. Dass er aber mit diesem nicht identisch ist, beweist schon seine leichtere Löslichkeit in Alkohol und die Eigenschaft dieser Lösung, auf Zusatz von Alkalien intensiv kirschroth oder johannisbeerroth gefärbt zu werden, während die Auflösung des Alizarins dadurch bekanntlich eine purpurrothe, bei reflectirtem Lichte violet erscheinende Färbung annimmt. Verf. hofft, bald Näheres über die Eigenschaften dieses Farbstoffes berichten zu können. *(Polytechn. Journ. Bd. 178. S. 413.)*

Gewebe feuerfest zu machen. Um Gewebe feuerfest zu machen, ohne dass deren Farbe leidet, verwendet Hottin in Paris folgende Mischung. Eine Lösung von saurem phosphorsaurem Kalke wird mit Ammoniak im Ueberschusse versetzt, filtrirt, durch thierische Kohle entfärbt, durch einstündiges Abdampfen concentrirt, dann mit 5procent. gelatinöser Kieselsäure versetzt, und das Ganze zu einer krystallinischen Masse abgedampft, die man trocknet und pulvert. Die feuerfest zu machenden Zeuge taucht man in eine Lösung, die 30 p. c. von dieser „Hottine" genannten Masse, 35 p. c. Gummi und 35 p. c. Stärke enthält. *(Deutsche Industriezeitg. No. 35. 1865.)*

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 35. Neue Folge. 11. Jahrg. 11. August 1866.

Inhalt. Ueber Amidodinaphtylimid und Diazoamidonaphtol, von C. A. MARTIUS — Trennung des Kobalts vom Nickel, von Dr. H. FLECK. — Prüfung der Pottasche auf einen Gehalt an Natron, von Dr. GRÄGER. — Swan's Verfahren zur Herstellung von photographischen Kohle-Positiv-Bildern (Pigmentpositivverfahren), von Dr. G. LUNGE. — Beobachtungen über die Fette, von J. NICKLÈS. — Ueber einen Salzsäuregehalt des mit Zusatz von Chlorbarium destillirten Wassers, von Prof. Dr. A VOGEL. — Das Eisenerz „Minette". — Ueber die fractionirte Destillation gemischter Flüssigkeiten, von ALDENKORET. — Wasserglasseife. — Goldfirniss. — Conservirung von Rauchfleisch, nach A. ECKSTEIN. — Reinigung der Kohlenelemente, nach Dr. G. OSSAN. — Zuckergewinnung aus Syrupen durch künstliche Kühlung, von REYNOSO. — Farbloses Blutalbumin, nach KUNHEIM. — Kitt, welcher schnell erhärtet und dann dem Feuer und Wasser widersteht, v. Dr. FR. JÜNEMANN.

Ueber Amidodinaphtylimid und Diazoamidonaphtol,

von C. A. MARTIUS.

Mehrere Jahre vor der Entdeckung der Diazoverbindungen durch P. GRIESS wurde von PERKIN und CHURCH (*Journ. of the Chem. Soc. IX, 1*) unter dem Namen *Nitrosonaphtylin* eine Verbindung von der Formel $C_{10}H_8N_2O$ beschrieben. Bald nach Entdeckung des Diazoamidobenzols von GRIESS nahmen die genannten Chemiker ihre Angaben in Betreff dieser Verbindung theilweise zurück (*a. a. O.* [*2*] *1. 208*), indem sie für dieselbe aus besser stimmenden Analysen die Formel $C_{20}H_{15}N_3$ entwickelten und sie für die dem Griess'schen Diazoamidobenzol (Azodiphenyldiamin) entsprechende Naphtyl-Verbindung erklärten. Auch in einer kürzlich von H. W. PERKIN (*a. a. O.* [*2.*] *4. 173*) veröffentlichten Notiz über die Einwirkung des Wasserstoffs im Entstehungsmomente auf diesen Körper wird ihm noch diese Constitution beigelegt.

Veranlasst durch eine kürzlich von P. GRIESS und dem Verf. gemachte Beobachtung (*Centralbl. 1866. S. 322*), nach welcher, je nach Art der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Anilin, zwei ganz verschiedene, aber isomere Verbindungen gebildet werden, nahm der Verf. das Studium der aus dem Naphtylamin durch Einwirkung der salpe-

trigen Säure sich bildenden Verbindungen wieder auf, und gelangte dabei zu dem Resultate, dass der Körper, welchen GRIESS in seiner Abhandlung als Diazoamidonaphtol bezeichnet, wesentlich verschieden ist von dem Nitrosonaphtylin oder Azodinaphtyldiamin von CHURCH und PERKIN, dass es somit auch in der Naphtyl-Reihe zwei isomere Verbindungen giebt von der Zusammensetzung $C_{20}H_{15}N_3$.

Der Verf. stellt in Folgendem die Charakteristik dieser beiden Verbindungen in Kürze zusammen.

Die dem Griess'schen Diamidobenzol entsprechende Verbindung, das *Diazoamidonaphtol* $\left.\begin{matrix} C_{10}H_9N \\ C_{10}H_6N_2 \end{matrix}\right\}$ bildet sich entweder durch Einwirkung des salpetrigsauren Gases auf eine stark abgekühlte Lösung von Naphtylamin oder durch Fällen einer Lösung von chlorwasserstoffsaurem Diazonaphtol ($C_{10}H_6N_2$, HCl) mit einer Lösung von Naphtylamin, oder endlich, und dies ist bei Weitem die beste Darstellungsmethode, durch Einwirkung einer schwach alkalischen Lösung von salpetrigsaurem Natrium auf krystallisirtes, neutrales chlorwasserstoffsaures Naphtylamin.

Die Bildung der Verbindung aus salpetriger Säure lässt sich durch die nachstehende Gleichung ausdrücken:

$$2(C_{10}H_9N) + HNO_2 = C_{20}H_{15}N_3 + 2H_2O.$$

Das Diazoamidonaphtol scheidet sich aus einer alkoholischen Lösung in gelbbraunen Blättchen ab, die schon im Wasserbade zu einem Harze schmelzen, in höherer Temperatur aber sich unter Explosion zersetzen. Beim Erwärmen, selbst mit den schwächsten Säuren, spaltet es sich sofort in Naphtylamin und Naphtylalkohol. Mit concentrirten Mineralsäuren liefert es eine violette Färbung, die jedoch nur vorübergehend ist.

Die Church-Perkin'sche Verbindung, das Nitrosonaphtylin (Azonaphtylamin, Azodinaphtyldiamin), für welches der Verf., der Analogie mit dem aus dem Anilin sich bildenden Körper wegen, den Namen *Amidodinaphtylimid* vorschlägt, bildet sich sowohl durch Einwirkung des salpetrigsauren Gases auf warme alkoholische Lösungen von Naphtylamin, als auch durch Einwirkung von zinnsaurem Natrium auf Naphtylamin. In beiden Fällen verläuft die Umsetzung unter gleichzeitigem Auftreten von Naphtylalkohol, und man muss deshalb die Bildung dieser Verbindung als einen einfachen Oxydationsprocess auffassen in folgender Weise:

$$3C_{10}H_9N + 3O = C_{20}H_{15}N_3 + C_{10}H_8O + 2H_2O.$$

Was die Eigenschaften des Amidodinaphtylimids anlangt, so kann der Verf. im Allgemeinen die Angaben von CHURCH und PERKIN nur bestätigen. Die Verbindung besitzt basische Eigenschaften und bildet mit den meisten Säuren wohl ausgeprägte und ziemlich beständige Salze, deren Lösungen alle eine violette Farbe besitzen. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt die freie Base in schönen, langen, rothgelben Nadeln, die sich beinahe ohne Zersetzung destilliren lassen.

Die reine Verbindung schmilzt bei 136° zu einem rothen Oele und erstarrt wiederum bei 125°.

Die hier aufgeführten Eigenschaften beider Verbindungen beweisen aufs Bestimmteste ihre Verschiedenheit. Dass jedoch das Amidodinaphtylimid wirklich dem von P. Griess und dem Verf. in oben erwähnter Abhandlung beschriebenen Amidodiphenylimid entspricht, scheint abgesehen von seiner Bildungsweise vor Allem durch seine Zersetzungsproducte bewiesen zu werden.

Das Amidodiphenylimid wird nämlich unter dem Einflusse von Zinn- und Salzsäure in Anilin und Paraphenylendiamin übergeführt

$$\underset{\text{Amidodiphenyl-imid}}{C_{12}H_{11}N_3} + 4H = \underset{\text{Paraphenylen-diamin}}{C_6H_8N_2} + \underset{\text{Anilin.}}{C_6H_7N}.$$

Nach Perkin findet eine ganz analoge Umsetzung beim Amidodinaphtylimid statt:

$$\underset{\text{Amidodinaphtyl-imid}}{C_{20}H_{15}N_3} + 4H = \underset{\text{Naphtylen-diamin}}{C_{10}H_{10}N_2} + \underset{\text{Naphtylamin.}}{C_{10}H_9N}$$

Die Base, welche Perkin als Napthyldiamin bezeichnet, und die er $\left.\begin{matrix}(C_{10}H_7)'''\\H_3\end{matrix}\right\}N_2$ schreibt, besitzt in der That in ihrem chemischen Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit dem Paraphenylendiamin. Ohne Zweifel werden die beiden Verbindungen $C_{20}H_{15}N_3$ und $C_{10}H_{10}N_2$ durch Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure einen Körper von der Formel $C_{16}H_6O_2$, das Chinon der Naphtyl-Reihe, liefern, in derselben Weise, wie Paraphenylendiamin und Amidodiphenylimid Chinon liefern. (*Monatsber. d. Berl. Akad. S. 684. Decbr. 1865.*)

Trennung des Kobalts vom Nickel,

von Dr. H. Fleck.

Zur Erlangung eines einfachen Mittels der qualitativen Nachweisung des Kobalts neben Nickel für Anfänger der analytischen Chemie untersuchte der Verf. die Lösung der verschiedenen Schwefelverbindungen beider Metalle in Cyankaliumlösung und beobachtete, dass, sobald man zu einer ammoniakalischen Kobalt- und Nickellösung gelbes Schwefelammonium fügte, die Flüssigkeit bis zur Entfernung des freien Ammoniaks verdunstete, und dann eine Auflösung von Cyankalium zufügte, dass Schwefelkobalt um so weniger gelöst wurde, je länger die ammoniakalische Flüssigkeit vor dem Zusatze von Schwefelammonium dem Einflusse der Atmosphäre ausgesetzt, je mehr dieselbe geröthet und je vollständiger die Bildung der entsprechenden Roseo- oder Purpureokobaltverbindungen erfolgt war. Diese Thatsache benutzend, wurden zunächst zum Zwecke der qualitativen Nachweisung des Kobalts neben Nickel ammoniakalische Lösungen des Gemisches von Kobalt- und

Nickelchlorür, wie man dieselben erhält, sobald man den bei der Trennung der beiden Metalle von Mangan erhaltenen Niederschlag von Schwefelkobalt und Schwefelnickel in Königswasser löst und mit Ammoniak übersättigt, in einer flachen Schale der Luft so lange exponirt, als noch eine Farbenveränderung der Flüssigkeit erfolgte, sodann Schwefelammoniumlösung zugefügt, das Ganze im Wasserbade verdunstet, so lange noch in die Dämpfe gehaltenes Curcumapapier gebräunt wurde, und dann die erkaltete Flüssigkeit mit einer Lösung von Cyankalium in Wasser (im Verhältniss von 1 : 12 dargestellt) übergossen und längere Zeit damit in Berührung gelassen. Bestand der Niederschlag nur aus Schwefelnickel, so erfolgte die Auflösung desselben augenblicklich zu einer hellgelben Flüssigkeit, war Schwefelkobalt zugegen, so blieb dieses als Co_2S_3 zurück, sobald die ammoniakalische Lösung lange genug mit der Atmosphäre in Berührung gewesen war; eine geringe Menge von noch vorhandenem löslichen Kobaltsulphür giebt sich dadurch zu erkennen, dass sich die Cyankaliumlösung intensiv braunroth färbt. Trennt man dann die Lösung des Schwefelnickels von dem unlösliches Schwefelkobalt enthaltenden Rückstande durch Filtration und wäscht mit Alkohol (80 p. c. Tralles) aus, so ist im Rückstande (bei Spuren desselben in der Asche des ausgewaschenen Filters) das Kobalt in der Boraxperle leicht nachweisbar. Die abfiltrirte Lösung liefert, mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert, alles Nickel als Cyannickel im Niederschlage, welches durch seine grüne Farbe und nach dem Aufsammeln auf dem Filter in der Boraxperle vor dem Löthrohre leicht erkannt wird. Erstere Reaction beweisst zugleich, dass die Löslichkeit des Nickelsulphürs in Cyankalium auf der Bildung des bekannten Cyandoppelsalzes (KCy + NiCy) beruht. Der Schwefel des Nickelsulphürs hatte in der Cyankaliumlösung zur Bildung von Rhodankalium Veranlassung gegeben.

Dass die Unlöslichkeit der Schwefelkobaltverbindung in einer Cyankaliumlösung auf der Anwesenheit des ersteren in Form von Co_2S_3 beruhe, scheint aus dem Umstande zur Genüge hervorzugehen, dass eine bei völligem Luftabschlusse dargestellte Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul in Ammoniak mit Schwefelammonium einen durch Cyankalium ganz vollständig und leicht löslichen Niederschlag lieferte. Der Oxydationsprocess des Kobaltoxyduls in der ammoniakalischen Lösung schreitet aber um so schneller vor sich, je verdünnter und je reicher an freiem Ammoniak dieselbe ist. Hat man es daher mit einer Mischung von viel Nickel und wenig Kobalt zu thun, worüber das Aussehen der Salzlösung ungefähren Aufschluss giebt, so ist die Oxydation des Kobalts und die Bildung der Roseokobaltverbindung schon nach ungefähr $^1/_2$stündigem Verweilen der Flüssigkeit an der Luft vollendet. Bei vorwaltendem Kobaltgehalte muss die Flüssigkeit eine dem Burgunder ähnliche rothe Farbe angenommen haben, wozu oft mehr als 12 Stunden Zeit erforderlich sind, während welcher man das verdunstende Ammoniak zeitweilig zu ersetzen hat. Ein Zusatz von Ammoniaksalzen, sofern nicht schon die ursprüngliche Lösung freie Säure enthielt, wirkt ebenso, wie das Einleiten von ozonisirtem Sauerstoff, beschleuni-

gend auf die Beendigung der Oxydation. Die Anwesenheit von Ammoniaksalzen verhindert gleichzeitig, wie es scheint, die Abscheidung von Kobaltsesquioxydhydrat aus der ammoniakalischen Lösung im Verlaufe des Umwandlungsprocesses.

Zur Prüfung der im Vorhergehenden geschilderten Reactionen auf ihren Werth als quantitative Trennungsmethode beider Metalle wurden aus Lösungen von schwefelsaurem Nickel- und schwefelsaurem Kobaltoxydul, in welchen

A. in 100 C.-C. = 2,350 Grm. $NiOSO_3$ = 0,892 Grm. Nickel,
B. in 100 C.-C. = 2,450 Grm. $CoOSO_3$ = 0,930 Grm. Kobalt

enthalten waren, Mischungen verschiedenen Gehaltes dargestellt und in folgender Weise geprüft:

I. Versuch.

10 C.-C. Nickellösung = 0,235 Grm. $NiOSO_3$
9,6 C.-C. Kobaltlösung = 0,235 Grm. $CoOSO_3$

wurden nach Zusatz von etwas Salmiaklösung mit Aetzammoniak übersättigt und der Luft exponirt; die Anfangs matthellrothe Flüssigkeit ging sehr schnell in eine bräunliche, dann dunkelbraun gefärbte Lösung über, welche aber erst nach 12 Stunden weinroth geworden war und ihre Farbe nicht weiter veränderte. Nachdem dies eingetreten und dadurch die Beendigung der Oxydation des Kobaltsoxyduls angezeigt war, wurde gelbes Schwefelammonium im Ueberschusse zugefügt und nun die starkgeschwärzte Flüssigkeit im Wasserbade so lange, unter bisweiligem Ersatze des verdunstenden Wassers, digerirt, als die entweichenden Dämpfe noch Curcumapapier oder mit Bleizuckerlösung getränktes Filtrirpapier bräunten. Hierauf blieb die Flüssigkeit bis zum Erkalten stehen und wurde sodann mit ungefähr 50 C.-C. Cyankaliumlösung bei möglichst niedrig gehaltener Temperatur gemischt, gut umgerührt und einige Minuten damit in Berührung gelassen. Wollte man zur Abkürzung des Verfahrens die Cyankaliumlösung in die noch heisse Abdampfungsflüssigkeit giessen und damit vielleicht längere Zeit digeriren, so würde, indem sich ein Theil des Kobaltsulphids in der Wärme zu Kobaltidcyankalium umsetzt, die Bestimmung des letzteren unmöglich sein. Bei niederer Temperatur ist diese Wechselwirkung um so weniger zu befürchten, je mehr die Flüssigkeiten abgekühlt sind, ohne dass dadurch die Leichtlöslichkeit des Nickelsulphürs beeinträchtigt würde. Man trennt nun durch Filtration den unlöslichen Rückstand von der darüber stehenden Lösung und wäscht, nachdem letztere vollständig durch das Filter gegangen, sorgfältig mit Alkohol von 80 p. c. Tralles aus. Diese Arbeit des Auswaschens kann mit Wasser darum nicht ausgeführt werden, weil dieses den höchst feinvertheilten Rückstand von Schwefelkobalt sehr leicht mit durch das Filter hindurchführt. Die durch diesen Umstand bedingte Auswaschung mit Alkohol ist um so eher beendigt, je reiner das Cyankalium war. Enthielt dasselbe, wie bei dem käuflichen Salze oft der Fall, noch geringe Mengen Blutlaugensalz, so ist die Schwerlöslichkeit desselben in dem

Ausstissmittel der Grund zu einer sehr lange andauernden Auswaschung. Der in dieser Weise thunlichst ausgewaschene Niederschlag auf dem Filter enthält jederzeit etwas Cyankalium und wird daher zur Gewinnung eines reinen Kobaltsalzes sammt dem Filter eingeäschert, die Asche in Königswasser gelöst, die Lösung filtrirt, mit Ammoniak neutralisirt und mit Schwefelammonium ausgefällt. Das nun erhaltene Schwefelkobalt, welches von Kaliverbindungen völlig frei ist, wird auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet, im Platintiegel verbrannt und in diesem mit Salpetersäure und Schwefelsäure übergossen und bis zur Entfernung aller freien Schwefelsäure bei schwacher Dunkelrothgluth eingetrocknet. Das Auftreten eines in Folge zu starker Erhitzung an einzelnen Stellen bräunlich gefärbten Rückstandes bedingt einen wiederholten Zusatz von Schwefelsäure, bis bei vorsichtiger Arbeit derselbe hellroth erscheint und bei gleich hoher Temperatur keinen Gewichtsverlust mehr erleidet. Das in dieser Weise erhaltene schwefelsaure Kobaltoxydul wog 0,233 Grm. = 40,36 p. c. der obigen Salzmischung, statt = 0,235 Grm. = 50 p. c. Die Cyankaliumlösnng erschien nicht, wie bei reinem Nickelgehalte, hellgelb, sondern röthlich gefärbt, wodurch wie schon oben erwähnt, ein geringer Kobaltgehalt angedeutet war; sie wurde mit Chlorwasserstoffsäure neutrallisirt, der entstehende Niederschlag von Cyannickel abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet eingeäschert und in Königswasser gelöst; aus der Königswasserlösung wurde das Nickel nach Verdunstung des freien Chlors mittelst Aetzkalis kochend ausgefällt, ausgewaschen, und getrocknet, geglüht und im Wasserstoffstrome reducirt. Das Gewicht des reducirten Nickels betrug 0,091 Grm. statt 0,089 Grm. und reagirte in Wasser befeuchtet schwach alkalisch, hielt also etwas Kali zurück.

II. Versuch.

100 C.-C. Nickellösung = 2,350 Grm. $NiOSO_3$
1 C.-C. Kobaltlösung = 0,0245 Grm. $CoOSO_3$,

wurden wie im ersten Versuche nach einem Zusatze von Salmiaklösung mit Ammoniak übersättigt. Die Lösung nahm sehr schnell eine bräunliche, dann nach dreistündigem Stehen an der Luft eine röthliche Färbung an, welche sich weiter nicht veränderte, und wurde hierauf ganz wie in Versuch I behandelt. Die Lösung des Schwefelnickels in Cyankalium war völlig hellgelb und lieferte einen rein grünen Cyannickelniederschlag. Der Rückstand von Schwefelkobalt, in oben angegebener Weise behandelt, lieferte 0,0225 Gr. $CoOSO_3$. Dies ist, statt 1,03 p. c., 0,95 p. c. der Mischung.

III. Versuch.

100 C.-C. Kobaltlösung = 2,450 Grm. $CoOSO_3$
1 C.-C. Nickellösung = 0,0235 Grm. $NiOSO_3$,

mit Chlorammonium versetzt und mit Ammoniak übersättigt, nahm beim Stehen an der Luft eine fast schwarze Farbe an, und erschien erst nach 48 Stunden völlig weinroth. Nach dieser Zeit, wie in Versuch I angegeben mit Schwefelammonium ausgefällt, verdunstet und mit Cyankalium-

lösung in der Kälte behandelt, resultirte ein hellbraungefärbtes Filtrat, wodurch der Uebergang eines Antheiles Schwefelkobalt in der Cyankaliumlösung angedeutet war. Das durch Salzsäure ausgeschiedene Nickelcyanür erschien auch mehr grau als grün gefärbt und das Filtrat vom Nickelniederschlage eingedampft und mit Soda geschmolzen lieferte einen schwarzen, in Wasser unlöslichen Rückstand, der Kobalt enthielt. Aus dem unlöslichen Kobaltsulphide wurden 2,432 Grm. $CoOSO_3$ erhalten, das ist, statt 99,05 p. c., 98,32 der Mischung.

Diese 3 Versuche, welchen zur Feststellung der Methode eine grosse Anzahl anderer vorausgehen musste, von deren näherer Besprechung hier abgesehen worden ist, lassen das Verfahren der Kobalt-Nickeltrennung nach der angegebenen Weise zumal in dem Falle vortheilhaft erscheinen, wo es sich um Nachweisung und Bestimmung sehr geringer Kobaltmengen neben grösseren Nickelquantitäten handelt, und hielt der Verf. aus diesem Grunde dessen Veröffentlichung für geeignet.

(*Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 97. S. 303.*)

Prüfung der Pottasche auf einen Gehalt an Natron,

von Dr. Gräger.

Man löst 6,911 Grm. der zu prüfenden Pottasche zu 100 C.-C. in Wasser auf, lässt absetzen, sammelt das Ungelöste auf einem Filter und bestimmt dessen Gewicht nach dem Auswaschen und Glühen. 10 C.-C. des Filtrats, 0,6911 Grm. Pottasche enthaltend, dienen zur Bestimmung des vorhandenen Alkalis; nach dem Ergebnisse dieses Versuches werden 10 oder 20 C.-C. der Lösung durch Salpetersäure neutralisirt, mit etwas einfach chromsaurem Kali, und hierauf mit $^1/_{10}$ salpetersaurem Silber versetzt, bis alles Chlor gefällt ist; aus dem verbrauchten Silbersalze wird das Chlor auf Chlorkalium berechnet. Weitere 10—20 C.-C. werden mit Salzsäure übersättigt, hierauf durch 5 C.-C. oder so viel als nöthig ist, mit Normal-Chlorbariumlösung versetzt. Die Flüssigkeit mit dem Niederschlage wird zum Kochen erhitzt und noch heiss mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Ammoniak und Ammoniak der überschüssige Baryt als kohlensaurer Baryt gefällt. Hierauf wird filtrirt, der Niederschlag auf einem Filter abgewaschen, und dieses mit seinem Inhalte in dasselbe Fläschchen, worin man die Fällung vorgenommen hatte, zurückgebracht, und mit ebenso viel C.-C. Salpetersäure übergossen, als man Chlorbarium angewendet hatte, etwas erwärmt, und nach erfolgter Abkühlung der Ueberschuss der Säure durch Normal-Ammoniak zurückgemessen. Die Anwendung gleicher Vol. Chlorbarium und Salpetersäure vereinfacht sehr die Berechnung; man hat nämlich nur die verbrauchten C.-C. Ammoniak von denen des Chlorbariums abzuziehen, der Rest von letzterem ist diejenige Menge, welche zur Bildung des schwefelsauren Baryts gedient hatte, und man berechnet unmittelbar das schwefelsaure Kali aus dem Chlorbarium nach dem Verhältnisse 122,0 BaCl = 87,11 KO, SO_3.

Kennt man den Verbrauch an Normalsäure, die Menge des unlöslichen Rückstandes, des Chlorkaliums und des schwefelsauren Kalis, so sind alle Elemente zur Berechnung gegeben, um zu erfahren, ob eine Pottasche Natron enthalte oder nicht. Innerhalb weniger Stunden lassen sich 3—4 Pottaschen-Analysen nach dieser Methode ausführen.

An einem Beispiele zeigt der Verf. die dabei vorkommende Rechnung. Die Analysen hatten ergeben, dass eine Probe von 6,91 Grm, bestände aus:

0,0589	Grm.	Rückstand
0,1827	-	Chlorkalium
1,5550	-	schwefels. Kali, folglich
5,1134	-	kohlens. Alkali.

Wären letztere reines kohlensaures Kali, so würden zu ihrer Sättigung 74,0 C.-C. Normalsalpetersäure erforderlich gewesen sein.

Der Versuch hat aber ergeben, dass 79 C.-C. (entsprechend 1,738 Grm. Kohlensäure) nöthig waren, woraus sich ergiebt, dass die Pottasche Natron, resp. Soda enthalte. Es enthält nun

1	kohlensaures	Kali	0,31833 CO_2
1	-	Natron	0,4151 -

Bezeichnet man mit x und y die Quantität des in dem Salze enthaltenen kohlensauren Kalis, resp. Natrons, so hat man die Gleichungen:

$$0{,}31833\,x + 0{,}41510\,y = 1{,}7380$$
$$x + y = 5{,}1134$$

Daraus berechnet sich $x = 3{,}9734$ kohlensaures Kali, $y = 1{,}1400$ kohlensaures Natron. Demnach ist die procentige Zusammensetzung der analysirten Pottasche

Kohlensaures Kali	57,56
- Natron	16,50
Schwefelsaures Kali	22,45
Chlorkalium	2,64
Unlöslicher Rückstand	0,85
	100,00

Der Verf. hat nun folgende Tabelle berechnet, welche angiebt, wieviel C.-C. Normalsalpetersäure 1 Grm. eines Gemenges von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron erfordert.

$KO, CO_2 + NaO, CO_2$	C.-C. NO_5	$KO, CO_2 + NaO, CO_2$	C.-C. NO_5
1,00 Grm. KO, CO_2	14,47	0,91 + 0,09 NaO, CO_2	14,87
0,99 + 0,01 NaO, CO_2	14,51	0,90 + 0,10 -	14,92
0,98 + 0,02 -	14,56	0,89 + 0,11 -	14,96
0,97 + 0,03 -	14,60	0,88 + 0,12 -	15,00
0,96 + 0,04 -	14,65	0,87 + 0,13 -	15,05
0,95 + 0,05 -	14,69	0,86 + 0,14 -	15,09
0,94 + 0,06 -	14,74	0,85 + 0,15 -	15,14
0,93 + 0,07 -	14,78	0,84 + 0,16 -	15,19
0,92 + 0,08 -	14,83	0,83 + 0,17 -	15,23

$KO,CO_2 + NaO,CO_2$	C.-C. NO_5	$KO,CO_2 + NaO,CO_2$	C.-C. NO_5
0,82 + 0,18 NaO,CO_2	15,28	0,40 + 0,60 NaO,CO_2	17,11
0,81 + 0,19 -	15,31	0,39 + 0,61 -	17,15
0,80 + 0,20 -	15,35	0,38 + 0,62 -	17,20
0,79 + 0,21 -	15,39	0,37 + 0,63 -	17,24
0,78 + 0,22 -	15,44	0,36 + 0,64 -	17,28
0,77 + 0,23 -	15,48	0,35 + 0,65 -	17,33
0,76 + 0,24 -	15,53	0,34 + 0,66 -	17,37
0,75 + 0,25 -	15,57	0,33 + 0,67 -	17,41
0,74 + 0,26 -	15,61	0,32 + 0,68 -	17,46
0,73 + 0,27 -	15,66	0,31 + 0,69 -	17,50
0,72 + 0,28 -	15,70	0,30 + 0,70 -	17,55
0,71 + 0,29 -	15,75	0,29 + 0,71 -	17,59
0,70 + 0,30 -	15,79	0,28 + 0,72 -	17,63
0,69 + 0,31 -	15,83	0,27 + 0,73 -	17,67
0,68 + 0,32 -	15,88	0,26 + 0,74 -	17,71
0,67 + 0,33 -	15,92	0,25 + 0,75 -	17,76
0,66 + 0,34 -	15,97	0,24 + 0,76 -	17,80
0,65 + 0,35 -	16,01	0,23 + 0,77 -	17,84
0,64 + 0,36 -	16,05	0,22 + 0,78 -	17,89
0,63 + 0,37 -	16,10	0,21 + 0,79 -	17,93
0,62 + 0,38 -	16,14	0,20 + 0,80 -	17,97
0,61 + 0,39 -	16,19	0,19 + 0,81 -	18,02
0,60 + 0,40 -	16,23	0,18 + 0,82 -	18,06
0,59 + 0,41 -	16,27	0,17 + 0,83 -	18,10
0,58 + 0,42 -	16,32	0,16 + 0,84 -	18,15
0,57 + 0,43 -	16,36	0,15 + 0,85 -	18,19
0,56 + 0,44 -	16,41	0,14 + 0,86 -	18,23
0,55 + 0,45 -	16,45	0,13 + 0,87 -	18,27
0,54 + 0,46 -	16,49	0,12 + 0,88 -	18,32
0,53 + 0,47 -	16,54	0,11 + 0,89 -	18,36
0,52 + 0,48 -	16,58	0,10 + 0,90 -	18,40
0,51 + 0,49 -	16,63	0,09 + 0,91 -	18,45
0,50 + 0,50 -	16,67	0,08 + 0,92 -	18,49
0,49 + 0,51 -	16,71	0,07 + 0,93 -	18,53
0,48 + 0,52 -	16,76	0,06 + 0,94 -	18,58
0,47 + 0,53 -	16,80	0,05 + 0,95 -	18,62
0,46 + 0,54 -	16,85	0,04 + 0,96 -	18,66
0,45 + 0,55 -	16,89	0,03 + 0,97 -	18,71
0,44 + 0,56 -	16,93	0,02 + 0,98 -	18,75
0,43 + 0,57 -	16,98	0,01 + 0,99 -	18,80
0,42 + 0,58 -	17,02	0,00 + 1,00 -	18,84
0,41 + 0,59 -	17,07		

Die Tabelle vereinfacht die Rechnung folgendermaassen:

Die Analyse hat ergeben, wie viel reine kohlensaure Alkalien in der untersuchten Probe von 6,91 Grm. enthalten sind (in obigem Falle 5,1134 Grm.), und ferner wie viel C.-C. Normalsalpetersäure diese er-

fordert haben (im obigen Falle 79 C.-C.). Hieraus berechnet man, wie viel 1 Grm. dieses reinen Rückstandes erfordern würde nach der Proportion

$$5{,}1134 : 1 = 79 : x; \text{ daraus } x = 15{,}45.$$

In obiger Tabelle findet man neben der Zahl, welche der so erhaltenen am nächsten kommt, die procentige Zusammensetzung des Pottasche- und Sodagemenges (im obigen Falle neben der Zahl 15,44 die beiden Zahlen 78 p. c. Pottasche und 22 p. c. Soda, und neben der nächst höheren Zahl (15,48) 77 p. c. Pottasche und 23 p. c. Soda, woraus sich für 15,44 C.-C. Normalsäure 77,75 p. c. Pottasche und 22,25 p. c. Soda ergeben). Hieraus lässt sich nun durch eine einfache Proportionsrechnung der Procentgehalt der analysirten Probe selbst finden. (*Journ. für prakt. Chem. Bd. 97. S. 496.*)

Swan's Verfahren zur Herstellung v. photographischen Kohle-Positiv-Bildern (Pigmentpositivverfahren),

von Dr. G. Lunge.

Diese Positivbilder sind interessant als das Resultat eines Verfahrens, welches vollkommen beständige Photographien giebt. Zwar hat die photographische Kunst in dieser Beziehung neuerdings grosse Fortschritte gemacht und sorgfältige Behandlung der Papiercopien, zweckmässige Zusammensetzung des Tonbades, Vermeidung jeder Schwefelung des Bildes und endlich gewissenhaftes Auswaschen, garantiren den Photographien der letzten Jahre unzweifelhaft eine viel grössere Dauer als ihren Vorgängern. Immerhin aber sind wir doch nicht sicher, wie lange sich diese Dauer erstrecken wird, so lange wir mit Silber u. Gold arbeiten; denn die wenigen Jahre Probezeit, welche bis jetzt vorliegen, können noch keinen genügenden Maassstab abgeben. Auch die Kostspieligkeit der Silber- und Goldsalze kommt immer mehr in Anschlag, je allgemeiner sich die Anwendung der Photographie ausbreitet.

Es bleibt also unter allen Umständen wünschenswerth, ein Verfahren aufzufinden, welches positive Bilder mit einem haltbareren, wenn möglich auch weniger kostbaren Materiale, als Gold und Silber herstellt; freilich ist eine nothwendige Bedingung für die allgemeinere Anwendung eines solchen Verfahrens, dass es nicht erheblich umständlicher als das bisher noch allgemein übliche sei, und vor Allem, dass es mindestens eben so schöne Bilder liefere.

An diesen Klippen scheitern wohl noch die meisten der bisher vorgeschlagenen vielen Positivverfahren, welche das Silber und Gold umgehen und auf welche auch nur erwähnungsweise einzugehen der Verf. nicht beabsichtigt; er beschränkt sich, auf ein Verfahren einzugehen, welches vor Kurzem in England patentirt worden ist, und welches der Erfinder J. W. Swan in Newcastle am Tyne dem Verf. selbst auseinandergesetzt und demonstrirt hat. Die Probe davon, welche letzterer mitbringt, spricht für sich selbst; er hat sich ausserdem durch An-

schauung überzeugt, dass das Verfahren lange nicht so schwierig und complicirt ist, als es nach der Beschreibung vielleicht scheinen dürfte, und glaubt daher Manchem mit einer Erläuterung desselben einen Dienst zu erweisen.

Obwohl das färbende Material, der eigentliche Körper des Bildes, Kohlenstoff in einem Zustande feiner mechanischer Zertheilung ist, was vermuthen lassen könnte, dass solche Bilder eine gewisse Rauhheit haben müssten, so sind sie doch sowohl weich, als zart ausgeprägt; in der That, die Abgrenzung der Linien ist so scharf, zugleich aber auch die Abstufung der Schattirungen so vollkommen, wie man es nur verlangen kann, und Positive dieser Art geben den nach dem gewöhnlichen Silberprocesse hergestellten durchaus nichts nach.

Das Verfahren beruht auf dem Vermögen des Lichtes, das Gelatin in Verbindung mit doppelt chromsauren Alkalien aus seinem gewöhnlichen Zustande der Löslichkeit in Wasser in eine unlösliche Verbindung umzuwandeln. Diese Thatsache wird auf folgende Weise zu Gute gemacht: Es wird Gelatin-Membran (Aissue) gebildet, welche einigermaassen das Ansehen von Wachsleinwand besitzt. Diese Membran enthält Zucker, Gelatine, doppelchromsaures Alkali und Farbstoff, gewöhnlich chinesische Tusche. Man kann aber statt deren eine Menge anderer Farbstoffe zur Incorporirung in die Membran verwenden; der Verf. hat sich überzeugt, dass man mit Leichtigkeit jede Farbe hervorbringen kann. Nachdem eine solche Membran im Dunklen hergestellt worden ist, wird sie unter einem Negative im Copirrahmen ganz in der üblichen Weise dem Lichte ausgesetzt. Sobald sie aus dem Copirrahmen herausgenommen ist, wird die hintere Seite mit einer Lösung von Kautschuk in Benzol überzogen. Mit derselben Lösung überzieht man auch ein Stück Papier. Man wartet einige Minuten, bis das Benzol vollkommen verdunstet ist, und drückt dann die beiden mit Kautschuk überzogenen Flächen des Papiers und der Membran aufeinander. Beide haften nun sehr stark aneinander. Man wirft hierauf das Blatt in warmes Wasser; welches sofort anfängt, seine lösende Wirkung auf der nicht gummirten Seite auszuüben und zwar nur auf diejenigen Theile der gelatinösen Substanz, welche nicht durch die Wirkung des Lichtes während der Ausstellung im Copirrahmen unlöslich geworden sind. In kurzer Zeit sind alle diese Theile aufgelöst und nur das bleibt zurück, was vom Lichte unlöslich gemacht worden ist. Diese letzteren Partien sind dicker oder dünner, je nachdem das Licht mehr oder weniger tief in die Membran eingedrungen ist, und natürlich steht die Menge des Farbstoffes, welcher in diesen unlöslichen Theilen der Gelatine eingeschlossen ist, ganz in demselben Verhältnisse. Auf diesem Principe beruht die Abstufung der Schatirungen. In diesem Stadium des Processes steht das Bild in starkem Reliefe heraus. Nachdem das Bild durch die lösende Wirkung des warmen Wassers vollkommen hervorgerufen worden ist, was einige Stunden dauert, lässt man es trocknen, überzieht es mit einer reinen Lösung von Gelatine, und lässt es wieder trocknen. Hierauf legt man die mit Gelatine überzogene Oberfläche auf ein Stück eben angefeuchtetes Papier oder Pappe, und lässt es durch eine Pres-

gehen. Hierdurch wird das Bild fest an dem Papiere oder an der Pappe anhaften und ist somit durch 2 Papieroberflächen eingeschlossen. Man entfernt dieses Papier einfach dadurch, dass man es mit Benzol befeuchtet; man kann es dann von dem Bilde abheben und dieses (in nicht umgekehrter Lage) zur Ansicht bringen. Die zum Vorscheine kommende Oberfläche ist vollkommen eben, da sie ja dem Glase vorher angelegen hatte.

Man sieht also, dass bei diesem Verfahren das Wasser seine lösende und hervorrufende Wirkung gerade auf die Seite ausüben kann, welche nicht von dem Lichte getroffen worden ist, wo also die meisten löslichen Partien sich finden. Dadurch gerade können die Alkalien in aller Feinheit herauskommen, während bei den gewöhnlichen Verfahren diese Seite mit Papier etc. überzogen ist und das Lösungsmittel nur schwer und unvollständig darauf wirken kann.

Weil es aber für die Aufbewahrung wünschenswerth ist, dass diese Oberfläche nicht nach aussen zu liegen komme, da sie wegen ihrer Rauhheit keinen guten Eindruck macht, und auch leicht Schaden leidet, so wird das Bild gerade mit dieser Seite aufgezogen und die temporäre Unterlage auf der anderen Seite entfernt.

Die sensitive Gelatinmembran wird auf folgende Weise hergestellt: Man löst unter Anwendung von Wärme 2 Th. Gelatin in 8 Th. Wasser und setzt dazu 1 Th. Zucker und so viel Farbestoff, als erforderlich ist. Dies ist natürlich verschieden, sowohl nach der Art des Farbstoffes als nach dem Charakter des Negativs. In der Praxis wird meist chinesische Tusche mit Wasser angerieben, die gröberen Theilchen absitzen gelassen und die Flüssigkeit zu dem Gelatin gesetzt und zwar mehr davon für schwache als für dichte Negative. Will man nun die zu erhaltende Membran sofort verwenden, so setzt man zu 10 Th. der oben beschriebenen Lösung noch 1 Th. einer Lösung von doppelt-chromsaurem Ammoniak und filtrirt durch Musselin oder Flanell, wobei man die Mischung immer durch Anwendung sehr mässiger Wärme flüssig erhält. Diese letzte Operation, sowie alle folgenden muss man bei nicht activischem Lichte vornehmen. Man überzieht alsdann die Glasplatten auf gewöhnliche Weise mit Collodion, lässt dieses trocknen und bringt die Platte in horizontale Lage, wobei man sie, ebenso wie die Gelatinmischung, auf etwa 37—38° hält. Nun giesst man eine genügende Quantität der letzteren auf; man kann etwa $3^1/_2$ Loth auf 1 Quad.-Fuss zu überziehender Oberfläche rechnen. Die ausgegossene Flüssigkeit breitet man mittelst eines Glasstabes oder eines weichen Pinsels aus und erhält das Glas in horizontaler Lage, bis die Gelatinmischung fest geworden ist. Hierauf trocknet man die überzogenen Platten unter Anwendung von künstlichem Luftzuge oder von Wärme oder auch nur von Luft. Die getrocknete Membran kann man leicht von dem Glase ablösen, da dieses vorher mit Collodion überzogen war, und das letztere weit stärker an dem Gelatinhäutchen als an dem Glase haftet; der Collodionüberzug stört in keiner Weise, muss aber dem Glasnegative anliegen, wenn copirt wird.

Statt die sensitive Membran auf Glas hervorzubringen, kann man

dies auch auf Papier thun, in welchem Falle dann das Papier daran hängen bleibt, bis es nach der Eposition und der Befestigung auf das mit Kautschuk überzogene Papier in das warme Wasser zur Hervorrufung des Bildes gekommen ist; hier kann man dann das Papier, auf welchem die Gelatinschicht zuerst hervorgebracht ist, welches aber sonst nicht innig damit zusammenhängt, nach einigen Minuten mit Leichtigkeit losschälen. Durchaus nöthig wird es, die Gelatinschicht auf Papier zu giessen, wenn man sie nicht sensibilisiren will, um sie so in den Handel zu bringen; man lässt in diesem Falle das chromsaure Alkali aus; das spätere Empfindlichmachen für das Licht geschieht sehr leicht durch Schwimmenlassen auf einer gesättigen Lösung von doppeltchromsaurem Kali und doppeltchromsaurem Ammoniak. Das letztere Salz ist sensitiver als das erstere, aber auch weit theurer und wird daher nur in besonderen Fällen angewandt. (*Breslauer Gewerbebl. 1865. No. 24.*)

Kleine Mittheilungen.

Beobachtungen über die Fette, v. J. Nicklès. Das in neuerer Zeit aus Südfrankreich in den Handel kommende Aprikosenöl gleicht dem sog. Süssmandelöle und dient zur Verfälschung des letzteren. Der Verf. hat eine Reaction aufgefunden, durch welche beide von einander geschieden und getrennt werden können. Das Aprikosenöl giebt nämlich mit pulverförmig gelöschtem Kalke eine Emulsion, welche selbst in der Kälte nach und nach eine salbenartige Consistenz annimmt, während Mandelöl keine Emulsion giebt, sondern bei ruhigem Stehen von dem Kalkpulver sich wieder abscheidet. Eine Mischung beider Oele braucht man daher nur mit Kalkpulver zu versetzen und kann dann nach einiger Zeit das Mandelöl abfiltriren. Eine solche Trennung ist freilich vom ökonomischen Standpunkte aus von geringem Nutzen, da die fetten Oele durch Behandlung mit Kalkhydrat zum Ranzigwerden disponirt werden. Die salbenartige Substanz schmilzt im Wasserbade zu einer klaren, in der Kälte erstarrenden Flüssigkeit; durch Warmfiltriren lässt sie sich daher von überschüssigem Kalkhydrate trennen. In diesem Zustande ist sie in Schwefelkohlenstoff löslich, namentlich wenn sie mit anderen fetten Oelen, in denen sie sich in der Wärme vertheilt, gemischt ist. Durch Mineralsäuren lässt sich das Aprikosenöl vom Kalke wieder trennen, hat aber seine Eigenschaft, mit Kalkhydrat eine Emulsion zu geben, verloren.

Eine andere Methode, Mandelöl von Aprikosenöl zu unterscheiden ist folgende: Man bringt einen Tropfen des Oeles auf Messingblech, dieses wird von jedem der beiden Oele nach wenig Stunden grün gefärbt; war aber das zu prüfende Oel vorher mit Kalkhydrat behandelt, so zeigt sich ein Unterschied. Aprikosenöl farbt nämlich auch dann noch nach 18—24 St. grün; Mandelöl selbst nach Tagen und Wochen nicht. Auch andere Oele (Hanföl, Mohnöl, Erdnussöl, Wallnussöl und Leinöl) geben mit Kalkhydrat mehr oder weniger von jener salbenartigen Masse; Baumwollensamenöl nur sehr wenig, Olivenöl und Rüböl dagegen verhalten sich wie Mandelöl. Ricinusöl bildet mit Kalkhydrat ein sehr dickes Collodium, ebenso das Harzöl, welches allerdings nicht zu den fetten Körpern gehört. (*Bull. de la soc. industr. de Mulhouse. T. 36. p. 88. Févr. 1866.*)

Ueber einen Salzsäuregehalt des mit Zusatz von Chlorbarium destillirten Wassers, von Prof. Dr. A. Vogel. Unter den überaus zahlreichen Mitteln, welche zur Verhütung des Kesselsteines empfohlen worden sind, befindet sich auch bekanntlich das Chlorbarium. Die Wirkung desselben beruht bekanntlich darauf, dass der schwefelsaure Kalk, welcher in der Regel einen Hauptbestandtheil des Kesselsteines ausmacht und sich im Vereine mit dem kohlensauren Kalk sehr fest an die Wandungen des Kessels ansetzt, in Chlorcalcium übergeführt wird; der

durch diese Umsetzung entstandene schwefelsaure Baryt bleibt dagegen pulverförmig ohne eine feste Kruste zu bilden. Der Verf. hat einen Zusatz von Chlorbarium bei der Destillation eines sehr harten Münchner Brunnenwassers aus einem kupfernen Kessel, welcher täglich als Wasserbad geheizt wird, sehr passend gefunden, indem bei Anwendung desselben keine an den Wänden adhärirende Kesselsteinbildung mehr stattfand, sondern der pulverförmige Rückstand mit dem Wasser von Zeit zu Zeit als Schlamm entfernt werden konnte. Dagegen wurde beobachtet, dass das auf solche Weise erhaltene destillirte Wasser auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd stets eine Trübung von Chlorsilber zeigte, namentlich die letzten Wasserportionen, wenn die Destillation bis auf einen geringen Wasserüberrest fortgesetzt war. Anfangs der Meinung, dass dieser Salzsäuregehalt des destillirten Wassers von mechanisch mit übergerissenen Spuren der Chlorbariumlösung herrühren könnte, überzeugte sich der Verf. indess bald durch die constante Wahrnehmung eines Salzsäuregehaltes in dem mit Chlorbarium destillirten Wasser, dass dies nicht der Fall war. Dagegen hat Rickher, welcher dieselbe Beobachtung zu machen Gelegenheit hatte, die richtige Erklärung der Thatsache gegeben. Der Salzsäuregehalt rührt nämlich von einem Magnesiagehalte des Brunnenwassers her. Durch den Zusatz von Chlorbarium zu dem Wasser entsteht Chlormagnesium, welches in der Hitze sich zersetzt. Schon bei einer Temperatur von 103—105° einem Temperaturgrade, welcher an den Wänden des fast leeren Kessels bei fortgesetzter Heizung leicht eintreten kann — beginnt aus dem Chlormagnesium eine Entwickelung von Salzsäure. Das münchner Brunnenwasser enthält aber sehr bemerkbar neben Kalk Magnesia, so dass auf solche Weise ein Salzsäuregehalt des destillirten Wassers nicht mehr auffallend sein kann. Wird die Destillation nicht unter die Hälfte des Kesselinhaltes fortgesetzt, so beschränkt sich diese Verunreinigung allerdings auf eine sehr geringe Spur, man bemerkt alsdann nur eine schwache Opalisirung durch salpetersaures Silberoxyd; dennoch dürfte, so verwendbar das Chlorbarium zur Verhütung des Kesselsteines in der Technik sich erweist, dieses Mittel bei der Destillation im chemischen Laboratorium, wo es natürlich Aufgabe sein muss, vollkommen reines destillirtes Wasser zu erhalten, sowie für pharmaceutische Zwecke, wie dies Rickher schon a. a. O. bemerkt hat, zu vermeiden sein. *(Deutsche illustr. Gewerbezeitung 1865. No. 36.)*

Das Eisenerz „Minette". Das unter dem Namen Minette bekannte Eisenerz ist erst in neuerer Zeit in die deutsche Eisen-Industrie übertragen. Da dasselbe für die Eisenproduction Frankreichs und Belgiens von grossem Belange geworden, so dürfte es für manchen Leser nicht uninteressant sein, dessen Vorkommen und Verwendung hier zu beschreiben. Die Minette — oolithischer Eisenstein — findet sich im östlichen Frankreich und im Luxemburgischen in der Juraformation. Das Ausgehende dieser Lager zieht sich von Nancy fast in gerader Richtung nach Norden über Metz und Thionville bis Luxemburg, nimmt hier eine westliche Richtung und geht über Arlon und Sedan hinaus. Auf der ganzen circa 15 Meilen langen Strecke von Nancy bis Longwy, westwärts von Luxemburg, findet auf diesem Mineral Abbau statt und dürfte die Lagerstätte zu den ausgedehntesten des Continents zu rechnen sein.

Nachdem zunächst nur französische und belgische Werke die Minette verhütteten, findet jetzt auch von Luxemburg aus ein ziemlicher Absatz derselben nach Deutschland statt und hat sich die Nachfrage bereits sehr gesteigert. Grund hiervon ist ausser dem billigen Preise dieses Eisensteines wohl der Umstand, dass derselbe als vorzügliches Gattirungserz ein gesuchter Artikel ist.

Das Vorkommen der Minette bei Luxemburg tritt auf der Grenze zwischen schwarzem und braunem Jura auf, hat den Lias zum Liegenden, gehört zur Oolithgruppe und enthält zwei in Zusammensetzung und Verhalten verschiedenartige Lager — die rothe und die graue Minette. Die erstere ist von gleichmässiger rother Färbung, von feinkörniger oolithischer Structur und giebt im Maximum ein Eisen-Ausbringen von 30—40 p. c. Die hellere Sorte zeigt weniger gleichförmige Färbung, ist ärmer und ohne scharf ausgeprägte oolithische Structur, hat dagegen etwas höheren Kalkgehalt als die rothe Minette. Auch der durchschnittlich bis 1 p. c. betragende Gehalt an Phosphorsäure beider Arten ist bei der helleren weniger stark hervortretend. Von schwefligen Bestandtheilen sind beide Minette-Sorten gänzlich frei.

Die Minette ist in Folge ihres Kalkgehaltes nicht allein sehr geeignet, als gattirender Zuschlag auf kieselige und thönige Eisenerze verwendet zu werden, sondern

ist auch für sich allein ohne weitere Beschickung leicht schmelzbar und dürften auf 100 Pfd. weisses Eisen wohl nicht über 115 Pfd. Kohlen kommen. Ein analoges Auftreten bilden in England die auch erst in neuerer Zeit technisch gewordenen sogenannten Cleveland-Eisenerz-Lager der Liasformation, welche sich als oolithische, schwefelfreie, doch durch Phosphorgehalt mehr oder weniger nur zu Giesserei-Roheisen passende Eisensteine kennzeichnen. Durch den ihnen in grösserem Maasse eigenen Kalkgehalt ist ihre Wichtigkeit für die Hüttentechnik entschieden. Das nordwestliche Deutschland hat ein ähnliches Vorkommen aufzuweisen, insofern die in den jurassischen Bildungen der Weserkette und des südlichen Theiles des Teutoburger Waldes vorfindlichen ausgedehnten Ablagerungen rother Oolith-Eisensteine wohl als gleichartige Mineralmassen anzusehen sind. Diese kalkigen Eisensteine haben dichte, oolithische Structur, flachmuschligen Bruch und einen Eisengehalt von 26—44 p. c. im rohen Zustande. Vom Eisenoxyd rührt die röthliche Färbung der oberen Oolith-Eisensteinschichten her. Schädliche Bestandtheile sind diesen Oolithen sehr wenig beigemengt und ihr zwischen 10—30 p. c. schwankender Gehalt an kohlensaurem Kalke stellt sie der Luxemburger Minette gleich beachtenswerth zur Seite. *(Berggeist 1865. No. 73.)*

Ueber die fractionirte Destillation gemischter Flüssigkeiten, von ALDENKORRT. Die Versuche des Verf. beziehen sich zum Theil auf die Frage, wie weit es möglich sei, 2 gegebene Flüssigkeiten von verschiedenem Siedepunkte durch Destillation von einander zu scheiden, hatten aber weiter den Zweck, die Bedingungen zu ermitteln, unter welchen diese Trennung auf dem kürzesten Wege erzielt werden kann. Es wurden zunächst Gemenge von Essigsäure und Wasser von bekannter Zusammensetzung destillirt und das Uebergehende in einer bestimmten Anzahl Fractionen von gleichen Siedepunktsabständen aufgefangen. Man ermittelte das Gewicht derselben und ferner ihren Gehalt an Essigsäure durch Titrirung. Auf dieselbe Weise wurden eine grössere Anzahl von Mischungen aus Aethylalkohol und Amylalkohol behandelt, wobei man die Zusammensetzung der verschiedenen Destillate durch optische Analyse bestimmte. Die siedende Flüssigkeit befand sich stets in einem Kolben mit aufgesetztem Wurtz'schem Kugelrohr. Einige der Resultate, so weit sie sich ohne Mittheilung der vielen erlangten Zahlenangaben ausdrücken lassen, sind folgende: 1. Wird ein und dieselbe Mischung auch in ganz verschieden grossen Quantitäten destillirt, so sind doch die innerhalb der nämlichen Siedepunktsintervalle übergehenden Destillate stets gleich zusammengesetzt. 2. Bei der Destillation verschieden zusammengesetzter Mischungen derselben 2 Körper besitzen die gleichnamigen Fractionen nicht übereinstimmenden Gehalt, sondern sind um so reicher an der schwerer flüchtigen Flüssigkeit, je mehr von dieser in dem ursprünglichen Gemenge enthalten war. 3. Aus einem Gemenge von 2 Flüssigkeiten lässt sich durch fractionirte Destillation der flüchtigere Bestandtheil niemals rein erhalten, dagegen ist es möglich, die höher siedende Substanz grösstentheils zu isoliren, und zwar am sichersten, wenn man auf folgende Weise verfährt: Man trennt bei jeder Destillation stets in 2 Fractionen. Als erste A wird diejenige aufgefangen, welche entweder bis zu eintretendem constanten Siedepunkte des Rückstandes übergeht, oder, wenn ein solcher sich nicht zeigt, werden ungefähr $^4/_5$ der ursprünglichen Flüssigkeitsmenge abdestillirt. Das letzte Fünftel, oder im ersten Falle das constant siedende Destillat fängt man als 2. Portion B auf. Die Fraction A wird durch neue Destillation in 2 Th. A′ und B′ getheilt, wobei man B′ von demjenigen Thermometerstande an auffängt, bei welchem die Portion B überging. Indem man A′ abermals destillirt, lässt sich eine neue Quantität B″ von dem Siedepunkte B gewinnen. Durch Vereinigung der Portionen B, B′, B″, und Rectification kann dann schliesslich ein constant siedendes Product erhalten werden. Auf diese Weise gelang es z. B., aus einem Gemische von gleichen Theilen Aethyl- und Amylalkohol mit Hülfe von 3 Destillationen 48% des letzteren wieder rein zu gewinnen. *(Polyt. Centralbl. 1865. Nov. S. 1520.)*

Wasserglasseife. Da die Wasserglasseife immerhin noch ein gesuchter und beliebter Handelsartikel ist, die Bereitung derselben jedoch, selbst für den Sachverständigen, mit vielen Schwierigkeiten verbunden ist, so theilt ARTUS in seiner Vierteljahrsschrift ein ganz einfaches Verfahren mit, wodurch stets ein gutes Resultat erzielt wird. Man bereitet sich zu dem Ende auf bekannte Weise ein gute Natronseife.

Nachdem der Process beendigt ist, d. h. wenn nach dem Zusatze des Kochsalzes die fertige Seife sich auf der Lauge abgeschieden hat, wird die Lauge abgelassen und der noch heissen Seife 30—40 p. c. Natronwasserglaslösung von 35° B. unter gehörigem Durcharbeiten der Masse zugesetzt, worauf sie in durchlöcherte Kästen gebracht, nach einiger Zeit dann in Riegel zerschnitten und der Luft zum Trocknen ausgesetzt wird. Diese Seife eignet sich zu allen den Zwecken, zu denen man die gewöhnliche Seife anzuwenden pflegt, und ist besonders zum Waschen von Seiden- und Wollwaaren zu empfehlen, denen sie zugleich einen besonders angenehmen Glanz verleiht; auch beeinträchtigt sie farbige Zeuge weniger. *(Polyt. Journ. Bd. 178. S. 416.)*

Goldfirniss. Ein vorzüglicher Goldfirniss zum Ueberziehen der Goldleisten, der ein brillantes Feuer giebt, soll nach folgender Vorschrift bereitet werden: 3 Pfd. Schellack in 30 Quart Alkohol, 5 Pfd. Mastix in 5 Quart Alkohol, 3 Pfd. Sandarac in 5 Quart Alkohol, 5 Pfd. Gummigitt in 5 Quart Alkohol, 3 Pfd. Terpentin in 3 Quart Alkohol gelöst. Nachdem alle angeführten Bestandtheile einzeln in der angegebenen Menge absoluten Alkohols gelöst und filtrirt wurden, werden die Lösungen bei gelinder Wärme mit einander gemischt. *(Bayerische Gewerbezeitung.)*

Conservirung von Rauchfleisch, nach A. Eckstein. Bereits eingetretene Fäulniss wurde bei Rauchfleisch dadurch beseitigt, dass man dasselbe mit Wasser gut abwusch und dann etwa 8 Tage lang in Holzessig legte. Durch Einwickeln solchen Fleisches in Pergamentpapier, welches vorher 1 Stunde lang in Holzessig gelegen hatte, erhielt sich dasselbe selbst im Hochsommer gut. *(Polyt. Journ. Bd. 178. S. 76.)*

Reinigung der Kohlenzinkelemente, nach Dr. G. Osann. Die Kohlencylinder werden zweimal mit Wasser ausgekocht, dann dem Wasser kohlensaures Natron zugesetzt, bis die Flüssigkeit alkalisch reagirt und bräunlich wird. Man hört mit Erwärmen auf, lässt mehrere Stunden stehen und erkalten. Hierauf werden die Cylinder nochmals mit reinem Wasser ausgekocht und getrocknet. *(Polytech. Journ. Bd. 178. S. 164.)*

Zuckergewinnung aus Syrupen durch künstliche Kühlung, von Reynoso. Ein Syrup welcher nur 6° an Baumé's Saccharimeter zeigte, wurde durch Gefrieren in Eis in einen Syrup von 10° verwandelt. Wenn die Kälte den Syrup nicht benachtheiligt, so könnte ihre Anwendung in der Zuckerfabrication von Bedeutung werden. *(Mechanic's magazine. Sept. 1865.)*

Farbloses Blutalbumin, nach Kunheim. Möglichst frisches Blut wird in ein eisernes mit hölzernem Deckel verschlossenes Gefäss gelassen und durch ein Rührwerk bis zur vollständigen Trennung des Blutkuchens vom Serum geschlagen; demnächst wird aus der in eine Centrifuge gebrachten Masse die das Albumin enthaldende Flüssigkeit ausgeschleudert und letztere in Vacuumpfannen bei höchstens 48° R. abgedampft, so lange, bis eine herausgenommene Probe bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt. Die Flüssigkeit lässt man sodann auf dünne und flache Blechpfannen fliessen, die einem trocknenden Luftstrome von 28° R. in einem Trockenraume bis zum Erstarren ausgesetzt werden. Das getrocknete Albumin ist durchscheinend, hornartig und je nach der Sauberkeit der Arbeit mehr oder weniger hell gefärbt. *(Verh. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbefl. in Preussen. — Polyt. Journ. Bd. 179. S. 166.)*

Kitt, welcher schnell erhärtet, und dann dem Feuer und Wasser widersteht, von Dr. Fr. Jünemann. 2 Th. sehr fein gesiebte (nicht oxydirte) Eisenfeilspäne und 1 Th. vollkommen getrockneter und gepulverter Lehm werden mit scharfem Essig so lange geknetet, bis das Ganze eine vollkommen gleichförmige plastische Masse darstellt, und sogleich verarbeitet. Der Kitt muss vor jedesmaligem Gebrauche frisch zubereitet werden, weil er schnell erhärtet, und einmal erhärtet nicht wieder verwendet werden kann. *(Polytechn. Journ. Bd. 178. S. 461.)*

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Chemisches

Central-Blatt

für

1866.

Neue Folge. Elfter Jahrgang.

II. Band.

Nr. 36 — 70.

LEIPZIG,
Leopold Voss.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 36. Neue Folge. 11. Jahrg. 15. August 1866.

Inhalt. Einwirkung von Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff auf einige Sauerstoffsalze bei erhöhter Temperatur, von W. MÜLLER in Perleberg. — Lenk's verbesserte Schiessbaumwolle. — Ueber eine neue Verbindung von Schwefelquecksilber mit Schwefelkalium, von R. SCHNEIDER. — Synthese des Thionylchlorürs, von AD. WURTZ. — Asperolith, von R. HERMANN. — Ueber die Hydraulicität der Magnesia-Kalke, von CRACE CALVERT. — Ueber die Ausbeute an ätherischem Oel aus verschiedenen Droguen, von H. ZEISE. — Bereitung des Kaffees, von J. v. LIEBIG.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff auf einige Sauerstoffsalze bei erhöhter Temperatur,

von W. MÜLLER in Perleberg.

1. Einwirkung von Schwefelkohlenstoff a) Auf chromsaures Kali. — Chromsaures Kali wurde im Kugelrohre geglüht und die Dämpfe von Schwefelkohlenstoff darüber geleitet. Unter schwachem Erglühen wirkten beide auf einander ein; aus dem erhaltenen Producte löste Wasser eine hohe Schwefelungsstufe des Kaliums und hinterliess eine grauschwarze unlösliche Masse, die von Salzsäure nur wenig, von concentrirter Salpetersäure und Königswasser — abgesehen von etwas abgeschiedenem Schwefel — völlig und sehr leicht zersetzt wurde. Dieselbe ist Cr_2S_3 (gef. 77,38, ber. 76,14 Cr_2O_3).

Dass das Chromsulfuret Cr_2S_3, wie in GRAHAM-OTTO's Lehrbuch der Chemie (*III. Abth. S. 124 der 3. Aufl.*) angegeben, an der Luft zu einem Oxyde verbrennt, wurde nicht wahrgenommen; es ändert sich zwar durch Erhitzen an der Luft in eine grüne Masse um, diese ist aber wohl ein basisch schwefelsaures Chromoxyd, denn in einem Versuche wurde aus 0,694 Grm. des Schwefelchroms eine grüne Masse von 0,730 Grm. erhalten. Das Gewicht war also 5 p. c. grösser geworden, während es bei der Bildung von reinem Chromoxyd mehr als 23 p. c. hätte abnehmen müssen. Ein anderes Resultat konnte wenigstens nach längerem Erhitzen der Masse über einer Argand'schen Spirituslampe nicht erhalten werden.

Für die Reaction von Schwefelkohlenstoff auf chromsaures Kali stellt der Verf. folgende Gleichung auf:

$$2KOCrO_3 + 5CS_2 = 2KS_3 + Cr_2S_3 + 4CO + CO_2 + SO_2$$

Allerdings tritt schweflige Säure unter den Reinigungsproducten nicht auf; möglich, dass dieselbe mit Kohlensäure oder Kohlenoxyd eine Verbindung von der Formel CO_2SO_2 oder $COSO_2$ eingeht, welche letztere sich etwa bei Gegenwart von Wasser in Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure zerlegt. Etwas Gewisses lässt sich hierüber ohne vorhergehende Untersuchung nicht aufstellen.

b) *Auf chromsaures Ammoniak.* — Es bildet sich unter gleichen Umständen rasch Schwefelchrom, daneben aber als Product der Reaction auch Chromoxyd, welches wahrscheinlich durch freiwillige Zersetzung von chromsaurem Ammoniak entstanden ist.

c) *Auf antimonsaures Ammoniak.* — Dieses Salz wurde durch Fällung einer Lösung von antimonsaurem Kali mittels Salmiak erhalten. Schon bei gelinder Erwärmung in Schwefelkohlenstoffdampf zeigte sich eine Einwirkung, deren Resultat die Entstehung von Dreifach-Schwefelantimon war.

d) *Auf antimonsaures Kali.* — Die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf dieses Salz (erhalten durch Verpuffung von 1 Th. Antimon mit 4 Th. Salpeter) war keine heftige, erst nach ziemlich langem Ueberleiten des Dampfes hatte der in der Kugelröhre befindliche Körper ein gleichartiges Aussehen bekommen. Derselbe war von dunkelbrauner Farbe und hatte ein krystallinisches Gefüge; im Wasser war er fast ganz unlöslich, wurde selbst von ziemlich concentrirter Salzsäure und Salpetersäure nicht wesentlich angegriffen und nur durch ganz concentrirte Salzsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff gelöst. Auch durch Kochen mit Kalilauge konnte die Substanz leicht in Lösung gebracht werden, und aus dieser Lösung fiel durch Säuren ein rothbraunes Pulver, das durch Erhitzen bei Abschluss der Luft ein grauschwarzes, metallglänzendes Aussehen bekam, ohne dass sich Schwefel ausschied. Es war Dreifach-Schwefelantimon und diese Verbindung musste auch nach dem Verhalten der Substanz in dem ursprünglich dargestellten Körper sein, da das Schlippe'sche Salz ($3NaS,SbS_5$) von concentrirter Salzsäure unter Ausscheidung von Schwefel zersetzt wird. Demnach kann man sich die Umsetzung des antimonsauren Kalis analog der des chromsauren Kalis nach der folgenden Gleichung vorstellen:

$$2(KO,SbO_5) + 5CS_2 = 2(KS,SbS_3) + 3CO_2 + 2CO + 2SO_2$$

e) *Auf mangansaures Kali.* — Dieses Salz, durch Zusammenschmelzen von Braunstein, Kali und Salpeter erhalten, wurde wie die früheren behandelt. Als man jene 3 Substanzen in dem Verhältnisse angewandt hatte, dass ein neutrales oder nur schwach basisches Salz resultirte, fanden bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff zum Theil heftige Explosionen statt. Daher wurde ein stark basisches Salz dargestellt, und hierbei mässigte sich die Einwirkung des Schwefel-

kohlenstoffs so, dass Explosionen nicht mehr eintraten. Das Product löste sich zum grössten Theile in Wasser auf, welches höhere Schwefelungsstufen des Kalis auszog. Der unlösliche, vollständig ausgewaschene Theil wurde von Säuren unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt. Bei Luftabschluss geglüht, wurde er, ohne Schwefel abzugeben, in eine graugrünliche Masse verwandelt, die sich schon durch ihre Farbe als Einfach-Schwefelmangan zu erkennen gab. Die Umsetzung des mangansauren Kalis dürfte dem entsprechend nach folgender Formel vor sich gegangen sein

$$KO, MnO_3 + 2CS_2 = KS_3 + MnS + 2CO_2$$

f) *Auf mangansauren Baryt.* — Erhalten durch Erhitzen von salpetersaurem Baryt, salpetersaurem Kali und Braunstein und darauffolgendes Ausziehen mit Wasser; auch hier bildeten sich nur einfach Schwefelmangan und höhere Schwefelungsstufen des Baryts, welche indess selbst durch mehrtägiges Auswaschen mit zum Theil heissem Wasser nicht von jenem zu trennen waren.

g) *Auf paraphosphorsaures Natron.* — In Schwefelkohlenstoffdampf geglüht, erlitt dasselbe unter Verdichtung von Schwefel in der Röhre eine Zersetzung. Das halbgeschmolzene grauweisse Product war in Wasser löslich; die Lösung entwickelte mit Säuren Schwefelwasserstoff, gab aber keinen Niederschlag. Als man die Substanz einige Zeit lang sich selbst überlassen hatte, zeigte sich ihr Verhalten dem Wasser gegenüber verändert. Sie löste sich namentlich beim Erwärmen unter gleichzeitiger Entwickelung von Schwefelwasserstoff in Wasser auf. Eine Bestimmung der Gewichtszunahme des phosphorsauren Natrons zeigte, dass 1 Aeq. O durch 1 Aeq. S bei der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs ersetzt worden ist. Dies wurde auch durch eine directe Schwefelbestimmung in dem Producte bestätigt. Die Formel ist also: $Na\,OPO_5 + NaS$ (gef. 11,32, ber. 11,35 S). Was die Art der Vereinigung dieser beiden Bestandtheile betrifft, so spricht schon die Weise der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs dafür, dass eine chemische Verbindung und nicht blos eine Mischung aus Schwefelnatrium und phosphorsaurem Natron vorliegt. Wäre nämlich das Schwefelnatrium nur beigemischt, so würde bei der Zersetzung des phosphorsauren Natrons kein Schwefel frei werden, sondern eine höhere Schwefelungsstufe des Natriums sich bilden. Auch die Farbe des Körpers spricht dafür, dass er eine chemische Verbindung ist, denn wäre das Schwefelnatrium beigemengt, so hätte die ganze Masse dadurch eine rothe Farbe erhalten und könnte nicht grauweiss aussehen. Das mit dem phosphorsauren Natron aus den angegebenen Gründen chemisch verbundene Schwefelnatrium gehört nun entweder in die Verbindung phosphorsaures Natron oder ist derselben coordinirt. Im ersteren Falle müsste man sich ohne Zweifel das basische Schwefelnatrium als ein zweites Aequivalent Basis mit der Phosphorsäure verbunden denken, im zweiten Falle wäre metaphosphorsaures Natron entstanden, und mit diesem das Schwefelnatrium verbunden. Die Frage über die Art der Constitution des Salzes hängt zusammen mit der Frage, ob einbasi

zweibasische Phosphorsäure entstanden ist. Letzteres aber lässt sich durch einen Versuch leicht zur Entscheidung bringen. Es wurde zu dem Zwecke die Auflösung des gebildeten Körpers in Wasser mit einer Lösung von Eiweiss versetzt und dann Essigsäure hinzugegeben. Es entstand sofort ein starker, weisser Niederschlag, ein Zeichen also, dass einbasische Phosphorsäure gebildet war. In einem Falle zeigte es sich, dass die Reaction 24 Stunden nach der Darstellung des Salzes nicht mehr eintrat, es war also die einbasische Phosphorsäure vollständig in mehrbasische übergegangen. Dadurch erklärt sich auch das nach längerem Stehen der Masse wahrgenommene Auftreten von Schwefelwasserstoff beim Auflösen des Körpers in Wasser. Die mehrbasische Phosphorsäure wirkt dabei zersetzend auf das vorhandene Schwefelnatrium, wie es folgende Formel veranschaulicht:

$$NaO,PO_5 + NaS + 2\,HO = (NaO)_2,HO,PO_5 + HS$$

Das Schwefelnatrium ist also in dem hergestellten Körper mit der ganzen Verbindung als phosphorsaures Natron vereinigt zu denken. Dieses Verhalten des Schwefelnatriums dürfte am meisten Aehnlichkeit haben mit der bekannten Eigenschaft des Ammoniaks, mit Salzen chemische Verbindungen einzugehen.

Die Art der Umsetzung des Schwefelkohlenstoffs mit dem paraphosphorsauren Natron erscheint zunächst von allen früher beobachteten Zersetzungen verschieden. Direct aus der Beobachtung ergiebt sich nämlich die Umsetzungsformel:

$$(NaO)_2,PO_5 + CS_2 = NaO,PO_5 + NaS + CO + S$$

Statt dessen sollte man erwarten, dass 1 Aeq. Schwefelkohlenstoff mit 2 Aeq. Natron in der Weise sich umsetzen würden, dass sich Kohlensäure und Schwefelnatrium bildeten nach der Formel:

$$2\,NaO + CS_2 = 2\,NaS + CO_2$$

Vielleicht bildet sich jedoch bei der Reaction zuerst eine Verbindung von Zweifach-Schwefelnatrium mit phosphorsaurem Natron und diese zerfällt nachher bei Erhöhung der Temperatur in das Einfach-Schwefelnatrium enthaltende Salz und Schwefel. Unter dieser Voraussetzung wenigstens erklären sich alle Erscheinungen ohne Schwierigkeit. Die Umsetzungsformeln wären alsdann:

$$(NaO)_2PO + CS_2 = NaOPO_5 + Na\,S_2 + CO$$
$$NaO,PO_5 + NaS_2 = NaO,PO_5 + NaS + S$$

Als beachtenswerth ist aus den Versuchen über die Zersetzung des paraphosphorsauren Natrons mit Schwefelkohlenstoff noch besonders hervorzuheben, dass diese Zersetzung ein eigenthümliches Mittel zur Herstellung von metaphosphorsaurem Natron darbietet.

Zur Bestätigung der angeführten Ansichten wurde noch einbasisches phosphorsaures Natron mit Schwefelkohlenstoff erhitzt. Es musste sich dabei herausstellen, ob die Verbindung NaO,PO_5 durch Schwefelkohlenstoff verändert würde oder nicht. Das Salz wurde durch Erhitzen des phosphorsauren Natron-Ammoniaks, des Phosphorsalzes,

erhalten. Es wurde längere Zeit mit Schwefelkohlenstoffdampf stark erhitzt, zeigte aber keine wesentliche Aenderung weder im Aussehen noch im Gewichte. Der Versuch entsprach vollständig der oben angegebenen Theorie über die Umsetzung des phosphorsauren Salzes.

h) Auf phosphorsaures Kali. — Metaphosphorsaures Kali wurde durch Glühen des krystallisirten sauren phosphorsauren Kalis erhalten. Es zeigte sich beim starken Erhitzen der Masse im Schwefelkohlenstoffdampf an dem Auftreten von Schwefel der Beginn der Reaction; jedoch verlief der Process ganz ähnlich wie bei der Zersetzung des phosphorsauren Natrons. Eine Bildung von Schwefelphosphor wurde nicht beobachtet. Der einzige Unterschied war, dass beim Kalisalz die Zersetzung weiter ging, indem auch das einbasische Salz noch angegriffen wurde. Bei Anwendung stärkerer Hitze (Glühen von phosphorsaurem Kali im Porcellanrohre, im Ofenfeuer) ging unter Verringerung des Gewichtes von dem angewandten Salze mit dem Schwefel eine phosphorhaltige Masse, vermuthlich Schwefelphosphor, über, allein ihre Menge war so gering, dass die Versuche zu keinem bestimmten Resultate führten. Um zu entscheiden, wie weit die Zersetzung des phosphorsauren Kalis durch Schwefelkohlenstoff gehe, glühte der Verf. eine geringe Menge des Salzes so lange in Schwefelkohlenstoffdampf, bis keine Gewichtsveränderung mehr stattfand. Es ergab sich eine Gewichtszunahme um 3,5 p. c. und dies gestattet die Annahme, dass die Hälfte des Kalis in Einfach-Schwefelkalium umgewandelt ist.

2. Einwirkung von Schwefelwasserstoff a) auf chromsaures Kali. — Das gelbe Salz nahm beim Ueberleiten von Schwefelwasserstoff eine dunkle Farbe an und Wasser wurde gebildet. Zu völliger Zersetzung wurde schliesslich erhitzt, das gebildete Product enthielt Schwefelkalium und 1 Schwefelchrom, dem viel Chromoxyd beigemengt war. Die Entstehung des letzteren kann man sich vielleicht so erklären, dass einem Theile des neutralen Salzes durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs Kali entzogen wurde und so ein saures Salz entstand, welches die Bildung des Chromoxyds veranlasste.

b) Auf oxalsaures Kali. — Saures oxalsaures Kali wurde sehr leicht von erwärmtem Schwefelwasserstoffgase angegriffen. Es bildete sich Wasser und schon bei mässiger Temperatur fing die Masse an sich zu schwärzen, indem anscheinend die Kohle ausgeschieden wurde. Eine grosse Quantität Oxalsäure wurde von dem Gasstrome mit fortgerissen und von dem Wasser der Vorlage aufgenommen. Nachdem die Wasserbildung beendet war, wurde die Kugelröhre stärker erhitzt bis zur beginnenden Rothgluth, dann wurde sie in dem Strome des Schwefelwasserstoffgases abgekühlt. Das erhaltene Product war durchzogen von der schon erwähnten schwarzen Masse, im Uebrigen war es zusammengeschmolzen und weiss. Der weisse Theil löste sich in Wasser zu einer farblosen Lösung, die bald eine gelbe Färbung annahm. Diese Verbindung war Kaliumsulphhydrat. Der schwarze Körper wurde durch Filtration isolirt und es wurde in ihm eine schwefelhaltige Kohle gefunden, indessen war die Menge derselben so gering, dass sie nur als ein unwesentliches Nebenproduct bei der Umsetzung des Kleese[1]---

entstanden sein konnte. Wenn sich saures oxalsaures Kali in Kaliumsulphhydrat verwandelt, so muss es nach der Theorie etwa 50 p. c. am Gewicht verlieren. Gefunden wurde ein Gewichtsverlust von 67,01 p. c. Dies erklärt sich nach der Ansicht des Verf. daraus, dass das Kleesalz des Handels für gewöhnlich nicht rein saures Salz ist, sondern zum Theil aus übersaurem Salze besteht. Neutrales oxalsaures Kali, mit Schwefelwasserstoff erwärmt, nahm bei einem Versuche 12, bei einem anderen 10 p. c. an Gewicht ab und wurde in schwefelhaltige Kohle und Kaliumsulphhydrat übergeführt. Hätte eine blosse Umwandlung in Kaliumsuphhydrat stattgefunden, so hätte sich das Gewicht um 22 p. c. verringern müssen, dieselbe ist also nicht anzunehmen, sondern es werden sich in Folge der Bildung von Ameisensäure oder noch anderer Verbindungen complicirterer Umsetzungsproducte bilden.

Es war von Interesse zu wissen, wie freie Oxalsäure dem Schwefelwasserstoffgase gegenüber sich verhält und so wurden auch diese beiden Körper mit einander erwärmt. Sobald die Reaction begann, sah man Schwefel aus der Kugel der mit Oxalsäure gefüllten Kugelröhre ausströmen, und in der Röhre selbst sich verdichten. Es dauerte das so lange, bis die Oxalsäure vollständig zersetzt und aus der Kugelröhre verschwunden war. Der übergegangene Schwefel war weich und ausserordentlich biegsam, hatte aber nicht wie der amorphe Schwefel eine braunrothe, sondern eine gelbe Färbung und war undurchsichtig. Der Grund für das Entstehen dieser amorphen Schwefelmodification wurde zum Theil darin vermuthet, dass mit dem Schwefel sehr viel Wasser sich in der Röhre verdichtet hatte.

In einem besonders angestellten Versuche wurde Schwefel in einem Strome von Wasserdampf überdestillirt und auch so zum Theil eine der erwähnten gleiche, zähe, biegsame Schwefelmasse erhalten. Es fragte sich nun, wodurch die hellgelbe Farbe und die Undurchsichtigkeit des Schwefels entstanden war. Zunächst wurde angenommen, dass der aus dem Schwefelwasserstoffgase freiwerdende Schwefel eine nicht hohe Temperatur habe und in dieser Beschaffenheit nur mechanisch durch den Gasstrom fortgerissen in das Wasser gelange. Zur Bestätigung dieser Ansicht wurde Schwefel nur wenig über die Temperatur des Schmelzpunktes erwärmt und in Wasser gebracht. Er erstarrte vollständig. Wurde stärker erhitzt, so zeigte sich beim Abkühlen durch Wasser die bekannte braune durchsichtige Modification des Schwefels. Es wurde jedoch bemerkt, dass die Masse an den weniger erwärmten Stellen heller aussah, und als der Schwefel nur so lange erwärmt wurde, bis er gelbbraun, also in β Schwefel übergeführt war, so blieb er nach dem Behandeln mit Wasser weich und durchsichtig, aber er war gelb. Schmilzt man Schwefel in einer Glasröhre bis er gelbbraun geworden ist, und wirft die Röhre in Wasser, so erhält man ein cylinderförmiges Stück des weichen, durchsichtigen, gelben Schwefels. Ist eine Stelle der Glasröhre zu warm geworden, so gibt sich
fort an der braunen Farbe des Schwefels zu erkennen. Wenn
Weise auch die gelbe Färbung des aus dem Schwefelwasser-
erhaltenen Schwefels sich erklären liess, so war der letztere

doch durchaus nicht durchsichtig, also jedenfalls eine andere Masse als der erhaltene. Eine neue Ueberlegung führte zu dem Gedanken, dass die gasförmige Beschaffenheit des Schwefels bei dem Eintreten in das Wasser die Ursache der eigentlichen Umänderung sein möchte. Es wurde deshalb Schwefeldampf durch directes Einleiten in Wasser abgekühlt und nun in der That wieder die weiche und undurchsichtige gelbe Masse erhalten. Der Versuch ist auf eine einfache Weise so anzustellen, dass Schwefel in einer Atmosphäre von Kohlensäure verdampft und in Wasser geleitet wird. Der Strom der Kohlensäure reisst dann den unverdichteten Dampf mit fort. Nach dem ganzen Aeusseren war die auf die angegebene Weise dargestellte Masse als eine neue Modification anzusehen.

Um diese Frage zur Entscheidung zu bringen, wurde das spec. Gewicht des Schwefels bestimmt. Die Bestimmung erwies sich als eine nicht leichte, namentlich wurde sie durch 2 Umstände erschwert: Einmal war es nicht leicht grössere Quantitäten des gelben weichen Schwefels zu erhalten, da derselbe viel schneller als der braune in den festen Zustand übergeht, dann aber war der Schwefel oft in seiner ganzen Masse nicht weich, sondern an manchen Stellen durchaus von dem spröden α Schwefel nicht verschieden. Diese Schwierigkeit wurde jedoch beseitigt. Die genaue Beobachtung ergab nämlich, dass der nicht weiche Schwefel der aus dem zuerst gebildeten Dampfe erhaltene war. Da nun der unterhalb des Siedep. von 420° und schon im schmelzenden Schwefel sich bildende Dampf jedenfalls von dem bei 420° entstehenden verschieden ist, so war anzunehmen, dass nur der letztere Dampf sich zu weichem Schwefel condensirte. Diese Annahme bestätigte sich. Es wurde nämlich in einem neuen Versuche Schwefel zum Sieden erhitzt und dann durch Kohlensäure dampfförmig in Wasser gebracht. So bildete sich weicher Schwefel von durchaus gleichartiger Beschaffenheit und es war in dieser Beziehung eine Schwierigkeit für die Bestimmung des spec. Gew. nicht mehr vorhanden. Die ausgeführten Versuche ergaben nun folgende Resultate:

Absolutes Gewicht des untersuchten Schwefels	Spec. Gewicht
1. 0,171 Gr.	1,88
2. 0,313 „	1,89
3. 0,198 „	1,87
4. 0,232 „	1,86
5. 0,322 „	1,85
6. 0,102 „	1,87
7. 0,112 „	1,87

Beim 3. und 4. Versuche wurde das spec. Gew. zweimal genommen und vor der zweiten Bestimmung der Schwefel stark gepresst; die Zahlen für das spec. Gew. blieben sich aber bis auf die 2. Decimalstelle gleich. So war das spec. Gew. des weichen Schwefels = 1,87 gefunden und damit ein neuer Grund für die Ansicht, dass die weiche Masse eine neue Modification des Schwefels ist. Am nächsten steht dem spec. Gewichte nach der braune amorphe Schwefel, bei dies-

werden indessen verschiedene Zahlen angegeben. Marchand und Scheerer erhielten 1,957, während Deville 1,91 gefunden hat. Da es für die vorliegende Untersuchung von Wichtigkeit war, diese Zahl genau zu kennen, so wurden zu ihrer Ermittelung von Neuem Versuche angestellt, die folgende Zahlen ergaben:

Absolutes Gewicht des untersuchten Schwefels	Spec. Gewicht
1. 0,677 Gr.	1,91
2. 0,614 „	1,91
3. 0,723 „	1,91
4. 0,270 „	1,92
5. 0,433 „	1,92
6. 0,449 „	1,91
7. 2,117 „	1,92
8. 0,913 „	1,90
9. 1,893 „	1,92

Die Resultate stimmen sämmtlich mit der Angabe von Deville überein. Da der weiche Schwefel, wenn er noch einmal geschmolzen und in Wasser gegossen wird, viel klebriger wird als beim ersten Male, so wurde vermuthet, er ändere vielleicht sein spec. Gew. Eine wesentliche Veränderung konnte indessen nicht constatirt werden, in 8 verschiedenen Versuchen wurde das spec. Gew. zwischen 1,92 und 1,93 schwankend gefunden, bei einem drei Mal geschmolzenen und in Wasser gegossenen Stück ergab sich die Zahl 1,92.

Der oben erwähnte durchsichtige und weiche gelbe Schwefel, der durch Eintauchen von gelbbraunem Schwefel in Wasser erhalten wird, hatte das spec. Gewicht von 1,92, also übereinstimmend mit dem des braunen weichen Schwefels.

Der aus Schwefelwasserstoff abgeschiedene Schwefel wird unzweifelhaft durch den Sauerstoff der Oxalsäure, der bei der gewöhnlichen Zersetzung derselben als Bestandtheil der Kohlensäure auftritt, aus dem Schwefelwasserstoffgase freigemacht.

Die Umsetzung der Oxalsäure lässt sich daher einfach durch folgende Formel darstellen:

$$C_2O_3 + HS = 2\,CO + HO + S.$$

Die Zersetzung der freien Oxalsäure erfolgt also ganz anders als die von der an Kali gebundenen Säure, indem im letzteren Falle mannigfaltigere Producte gebildet werden.

3. Einwirkung von Chlorwasserstoff. — Analog der vorigen Reaction entstehen beim Ueberleiten von Chlorwasserstoffgas über Sauerstoffsalze, Clormetalle doch bilden sie sich nicht in so vielen Fällen.

Antimonsaures Kali verwandelte sich unter der Einwirkung des Chlorwasserstoffs in Chlorantimon und Chlorkalium. Die Einwirkung beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Auch früher ist die Bildung der beiden Chlormetalle unter ähnlichen Verhältnissen gefunden. Rose (*Pogg. Ann. Bd. 73. S. 582*) beobachtete nämlich, dass anti-

monsaures Natron, mit Salmiak erhitzt, zu Chlorantimon und Chlorkalium wird.

Chromsaures Kali entwickelt, mit Salzsäure unter gewöhnlichen Verhältnissen zusammengebracht, Chromacichlorid; die Bildung dieses Körpers musste bei der Ueberleitung der Chlorwasserstoffsäure zum Zwecke der Bildung von Chlorchrom vermieden werden. Da nun das Chromacichlorid in der Rothglühhize zerfällt, so war nicht anzunehmen, dass es sich bei dieser Temperatur bildet, und daher wurde der Versuch so ausgeführt, dass das chromsaure Kali zuerst bis zur Rothgluthhitze erhitzt wurde und dann die Chlorwasserstoffsäure hinzutrat. Das Salz wurde so angewandt, wie es in den Handel kommt. Als die Masse in einer durch einen kleinen Ofen gelegten Porcellanröhre hinreichend erhitzt war, wurde Chlorwasserstoff, nach der vorher angegebenen Methode dargestellt, hinzugeleitet. Sofort wurde die beginnende Einwirkung an einer lebhaften Entwickelung von Chlor wahrgenommen und als nach dem Erkalten die Substanz aus der Porcellanröhre herausgenommen wurde, fand sich eine dunkelgrüne harte Masse aus Chromoxyd und Chromkalium bestehend. Die Masse erinnerte durch ihr Verhalten an das von WÖHLER (*Pogg. Ann. Bd. 33. S. 241*) aus dem Chromacichlorid durch Glühen erhaltene Oxyd. Derselbe Versuch wurde ein zweites Mal mit der Abweichung angestellt, dass über das glühende chromsaure Kali nicht gasförmiger Chlorwasserstoff, sondern wässrige Salzsäure geleitet wurde. So musste die Einwirkung weniger heftig vor sich gehen. Die so in der Porcellanröhre entstandene Masse zeigte eine ganz andere Farbe als die früher gebildete. Sie war hellgrün und von lebhaftem Glanze. Beim Behandeln mit Wasser schieden sich graugrüne Blättchen von Chromoxyd ab, während Chromkalium in Lösung ging. Das auf diese Weise erhaltene Chromoxyd ist von dem schon erwähnten, von WÖHLER dargestellten ganz verschieden. WÖHLER giebt nämlich an, dass das von ihm dargestellte Oxyd Glas ritzt, während das von dem Chlorkalium getrennte Oxyd die Härte des Graphits zeigte. Eine Bildung von Chromacichlorid und Zersetzung dieses Körpers ist nach den vorhandenen Thatsachen wohl nicht anzunehmen, es hätte dann auch das Oxyd sich jedenfalls nicht an der ursprünglichen Stelle des Salzes gebildet, wie es beobachtet wurde und so wird wahrscheinlich der Process nach folgender Umsetzungsformel vor sich gehen:

$$2\,KO,CrO_3 + 5\,HCl = 2\,KCl + Cr_2O_3 + 5\,HO + 3\,Cl$$

Bei anderen Salzen wurde die Einwirkung der Clorwasserstoffsäure nicht untersucht.

Die Resultate dieser Untersuchung sind folgende: 1. Durch gelindes Glühen von chromsaurem Kali in einem Strome von Schwefelkohlenstoffdampf erhält man Chromsulphuret und Dreifach-Schwefelkalium. 2. Wird Schwefelwasserstoff anstatt des Schwefelkohlenstoffdampfes angewandt, so erhält man das Chrom nur zum Theil in Form von Sulphuret, der andere Theil ist in Oxyd übergeführt. 3. Chromsaures Ammoniak wird durch Schwefelkohlenstoff in freies Schwe

chrom übergeführt, doch findet bei dem Processe leicht eine freiwillige Zersetzung des Salzes statt. 4. Antimonsaures Ammoniak wird durch Schwefelkohlenstoff in Dreifach-Schwefelantimon verwandelt. 5. Antimonsaures Kali, mit Schwefelkohlenstoff geglüht, wird zu einer in Wasser unlöslichen Verbindung von Schwefelkalium und Dreifach-Schwefelantimon. 6. Basisches mangansaures Kali wird unter lebhaftem Erglühen von Schwefelkohlenstoff in Einfach-Schwefelmangan und Kaliumsupersulphuret übergeführt. 7. Mangansaurer Baryt und Schwefelkohlenstoff bilden Bariumsupersulfuret und wahrscheinlich Einfach-Schwefelmangan. 8. Durch Erhitzen von saurem oxalsauren Kali mit Schwefelwasserstoff erhält man Kaliumsulphhydrat und schwefelhaltige Kohle. 9. Neutrales oxalsaures Kali zersetzt sich mit Schwefelwasserstoff ebenfalls zu Kaliumsulfhydrat und schwefelhaltiger Kohle. 10. Oxalsäure setzt sich mit Schwefelwasserstoff zu Kohlenoxydgas und freiem Schwefel um. Der so gebildete Schwefel ist weich aber gelb und undurchsichtig. 11. Durch Einleiten von Schwefeldampf in Wasser erhält man Schwefel, der weich, aber gelb und undurchsichtig ist. 12. Der so erhaltene Schwefel hat das spec. Gew. 1,87„13. Paraphosphorsaures Natron, mit Schwefelkohlenstoffdampf stark erhitzt, wird zu einer chemischen Verbindung von metaphosphorsaurem Natron mit Einfach-Schwefelnatrium. 14. Metaphosphorsaures Kali wird durch Schwefelkohlenstoff so zersetzt, dass die Hälfte des Kalis in Einfach-Schwefelkalium übergeführt wird, der übrige Theil des Salzes geht mit diesem Schwefelkalium eine chemische Verbindung ein. 15. Antimonsaures Kali wird durch Chlorwasserstoffsäure in Chlorantimon und Chlorkalium übergeführt. 16. Rothglühendes chromsaures Kali bildet mit Chlorwasserstoffsäure Chlorkalium und ein krystallisirtes Chromoxyd von der Härte des Graphits. (*Poggend. Ann. Bd. 127. S. 404. März 1866.*)

Lenk's verbesserte Schiessbaumwolle.

Ueber diesen Gegenstand wurde bereits früher (*Centralbl. 1864. S. 906. 1865. S. 457*) im Allgemeinen berichtet. Die Fabricationsmethode ist seitdem in Amerika auf folgende Beschreibung patentirt:

Die Baumwolle wird zuerst zu lose gezwirntem Garne von hinreichender Stärke gesponnen, um sie leicht handhaben zu können. Sie muss dann in einer Pottasche- oder Sodalösung ausgekocht werden, so dass alle darin enthaltenen fetten Substanzen entfernt werden, wornach sie an der Sonne, in einem luftigen Raume oder in einem geheizten Local getrocknet werden kann. Nun muss man die Baumwolle in einen auf 38° geheizten Raum bringen, um sie vollkommen trocken zu machen. Man bereitet dann eine Mischung, welche einen Gewichtstheil Salpetersäure von 1,48—1,50 spec. Gewicht und drei Gewichtstheile gewöhnliche Schwefelsäure (von 60° B.) enthält. Diese Mischung muss mehrere Tage in verschlossenen, irdenen oder gläsernen Gefässen stehen bleiben, damit die beiden Säuren vollständig gemischt und abgekühlt werden.

Diese Säuremischung wird nun in einen Apparat gebracht, welcher drei Abtheilungen enthält, eine für einen Vorrath des Säuregemisches, eine zum Eintauchen der Baumwolle, und eine zur Aufnahme derselben nach dem Eintauchen. Dieser Apparat kann aus Gusseisen bestehen. Die Baumwolle wird nun in dem erwähnten Apparate in das saure Bad getaucht, in solcher Weise, dass jedesmal 3 Unzen derselben mit 60 Pf. der Säuremischung in Berührung kommen; mit anderen Worten: Das Bad muss volle 60 Pfd. der Mischung enthalten, während Bündel von 3 Unzen Baumwolle hineingetaucht werden. Die so eingetauchten Bündel müssen schwach ausgedrückt werden, wobei man die Säuren in das saure Bad zurückfliessen lässt, wornach man die Bündel in die dritte Abtheilung des Apparates bringt, in welcher auf jedes Pfund Baumwolle $10^1/_2$ Pfd. der erwähnten Säuremischung enthalten sein müssen. In dieser Abtheilung muss die Baumwolle der Einwirkung der Säuren 48 Stunden ausgesetzt bleiben, wobei die Mischung stets den gleichen Concentrationsgrad behalten und mittels eines Kühlprocesses auf einer gleichförmigen Temperatur erhalten werden muss. Die Baumwolle wird nun aus den Säuren herausgenommen und ausgedrückt, wonach man sie in eine Centrifugalmaschine bringt, um allen Säureüberschuss zu entfernen. Dann wird sie nochmals in eine Centrifugalmaschine gebracht, in die man einen continuirlichen Strom frischen Wassers leitet. Diese Behandlung bezweckt die letzten Theilchen anhängender Säuren zu entfernen. Die Baumwolle wird nun in fliessendes Wasser eingehängt oder in einen Trog gebracht, worin beständig frisches Wasser durch und über sie zieht, welche Operation wenigstens 14 Tage lang fortgesetzt werden muss. Um diese Zeit abzukürzen, kann man dieselbe 24 Stunden lang in Alkohol eintauchen. Diese Behandlung hat den Zweck, die letzten Säuretheilchen auszuziehen, welche der Baumwolle möglicherweise noch anhaften. Nun wird sie aus dem fliessenden Wasser genommen (wenn sie aber in Alkohol getaucht war, vorerst abgewaschen), in einer Lösung von gewöhnlicher Seife gekocht und wieder getrocknet. Diese Behandlung hat den Zweck, der Baumwolle die Weichheit und das Ansehen wieder zu ertheilen, welche sie ursprünglich hatte. Die Baumwolle wird dann in eine Lösung von Natron-Wasserglas (1 Pfd. desselben auf 2 Pfd. weichen Wassers) getaucht, welche 1,09 spec. Gew. zeigt. Auf 1 Pfd. Baumwolle ist $^{198}/_{1000}$stel Pfd. dieser Lösung von 46° B. erforderlich. Nachdem die Baumwolle aus dieser Lösung genommen ist, wird sie wenigstens 4 Tage lang der Einwirkung der Atmosphäre ausgesetzt. Durch diese Behandlung soll die Schiessbaumwolle besser conservirt und weniger rasch explodirend gemacht werden. Dann wird dieselbe wieder in weichem (kalkfreiem) Wasser gewaschen, getrocknet und dann in hölzerne oder metallene Behälter zur Aufbewahrung und Versendung verpackt. (*Polyt. Jour. Bd. 178. S. 145.*)

Ueber eine neue Verbindung von Schwefelquecksilber mit Schwefelkalium,

von R. Schneider.

Bei der Bereitung des Zinnobers auf nassem Wege nach Kirchhoff's Verfahren enthält die kalische Lösung viel Quecksilber und giebt nach dem Eindampfen zunächst einen Krystallanschuss von unterschwefligsaurem Kali und zuletzt eine farblose, aus seideglänzenden Nadeln bestehende Krystallmasse, welche nach Brunner die Zusammensetzung KS, HgS + 5HO hat. Diese Verbindung ist nicht sehr beständig. Der Verf. fand in einem Präparate, welches mehrere Jahre in einem luftdicht verschlossenen Gefässe aufbewahrt war, hell olivengrüne, lebhaft perlmutterglänzende Krystallblättchen einer bis jetzt unbekannten Verbindung. Dieselbe bewies sich bei der Analyse als nach der Formel KS_2Hg zusammengesetzt (gef.: 16,63 K, 69,65 2 Hg, 16,72 3S; ber.: 13,07 K, 70,80 2Hg, 16,30 3S.) Unter dem Mikroskop stellen sich die Krystalle der neuen Verbindung als dünne, mit dunkelgelber Farbe durchscheinende Blätter dar, die allem Anscheine nach dem rhombischen Systeme angehören, die aber gewöhnlich durch Abstumpfung zweier Seitenkanten als dünne, sechsseitige Tafeln erscheinen. Gegen Wasser verhalten sie sich dem farblosen Sulphosalze von Brunner ganz ähnlich; wie dieses werden sie beim Uebergiessen mit Wasser sofort zersetzt, unter Auflösung von Schwefelkalium und Ausscheidung von Schwefelquecksilber, das die Gestalt und den Glanz der ursprünglichen Krystalle beibehält. Auch beim Uebergiessen mit Salzsäure von mässiger Concentration zersetzen sie sich sofort, indem schwarzes Schwefelquecksilber ausgeschieden und Schwefelwasserstoff (aus dem Schwefelkalium) entwickelt wird. Ganz ebenso verhalten sie sich gegen Salpetersäure.

Bei der Behandlung mit Ammoniakflüssigkeit bleibt die Verbindung in der Kälte unverändert; beim Erwärmen mit Ammoniak schwärzt sie sich durch Ausscheidung von Schwefelquecksilber. Aehnlich wie Ammoniak wirkt Kalilösung, nur in der Wärme, nicht in der Kälte findet Zersetzung statt und deshalb kann die Verbindung auch bei gewöhnlicher Temperatur unter Kalilösung lange Zeit unverändert aufbewahrt werden.

Durch Chlorgas wird das neue Sulphosalz unter Bildung von Chlorschwefel, Chlorkalium und Quecksilberchlorid leicht und vollständig zersetzt. Uebergiesst man dasselbe mit starkem Chlorwasser, oder mit einem Gemische aus chlorsaurem Kali und Salzsäure, so findet gleichfalls sofort Zersetzung statt, wobei der grösste Theil des Schwefels ausgeschieden, ein kleinerer Theil zu Schwefelsäure oxydirt wird.

Beim Erhitzen im Röhrchen schmilzt die Verbindung vorübergehend zu einer schmutzigbraunen Masse; bei stärkerem Erhitzen sublimirt etwas Quecksilber, dann schwarzes Schwefelquecksilber, und der Rückstand, der nun aus einem Polysulphuret des Kaliums zu bestehen scheint, nimmt beim Erkalten eine gelbbraune Farbe an.

Nach diesem Allen besitzt die Verbindung einen nur geringen

Grad von Beständigkeit und ist zum Zerfallen in ihre näheren Bestandtheile ausserordentlich geneigt.

Wie die Bildung derselben stattgefunden habe, darüber können vorläufig nur Vermuthungen angestellt werden. Man könnte sie entstanden denken durch Zerfallen des krystallisirten Sulphosalzes von Brunner, etwa nach einer der folgenden Gleichuugen;

$$3(KS, HgS) = 2\,KS, HgS + KS, 2\,HgS \text{ oder}$$
$$2(KS, HgS) = KS + KS\,2\,HgS$$

Es fehlt bis jetzt an jedem sicheren experimentellen Anhalt, um entscheiden zu können, ob überhaupt eine dieser beiden Zersetzungsgleichungen Gültigkeit habe, und welcher von beiden der Vorzug einzuräumen sei. Auch ist Verf. trotz wiederholter Versuche für jetzt ausser Stande eine Methode anzugeben, nach der diese Verbindung willkürlich hervorgebracht werden könnte; die Zeit scheint bei ihrer Bildung ein wesentlicher Factor zu sein. (*Poggendorf. Annal. Bd. 127. S. 488. April 1866.*)

Synthese des Thionylchlorürs,

von Ad. Wurtz.

Schiff hat bekanntlich Thionylchlorür durch Wechselzersetzung von schwefliger Säure und Phosphorsuperchlorid dargestellt.

$$SO_2 + PCl_5 = SOCl_2 + POCl_3$$

Nach des Verfs. Beobachtungen entsteht derselbe Körper durch directe Verbindung von Unterchlorigsäure-Anhydrid mit Schwefel.

$$Cl_2O + S = SOCl_2$$

Behufs dieser Synthese leitet der Verf. die Dämpfe des Anhydrids in Schwefelchlorür, welches Schwefel suspendirt enthält, und unterbricht die Operation, bevor der Schwefel vollständig verschwunden ist. Durch fractionirte Destillation kann man leicht das Thionylchlorür von dem Schwefelchlorür trennen. Ersteres siedet bei 78° (bei 746 Mm. Druck), letzteres bei 139°. Im reinen Zustande ist das Thionylchlorür eine farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit von reizendem, gleichzeitig an schweflige Säure und an Schwefelchlorür erinnerndem Geruche. Seine Dichte ist = 1,675, im Wasser sinkt es unter und zersetzt sich schnell in Chlorwasserstoff und schweflige Säure.

$$SOCl_2 + H_2O = 2\,HCl + SO_2$$

Die Einwirkung des Unterchlorigsäure-Anhydrids auf den Schwefel ist so energisch, dass das flüssige Anhydrid sofort explodirt, wenn man Schwefel hineinwirft. Deshalb muss man die Reaction durch Vertheilung des Schwefels in einer Flüssigkeit, welche ohne Einwirkung auf den Schwefel ist, und durch fortwährende Abkühlung bis auf — 12° mildern. Der Verf. hat übrigens gefunden, dass sich das Thionylchlorür auch in geringen Mengen bildete, wenn man den Dampf des Anhydrides auf stark abgekühlte Schwefelblumen oder in Schwefelkohle

stoff Schwefel einwirken lässt. Hierbei bekommt man stets ausser dem Thionylchlorür auch Schwefelchlorür.

Durch diese Versuche (welche übrigens nicht ohne Gefahr sind) ist nachgewiesen, dass die unterchlorige Säure Cl_2O sich direct mit Körpern vereinigen kann, welche die Rolle von Radicalen spielen. Dieses Factum lässt sich in Zusammenhang bringen mit den Untersuchungen von Carius, dem die directe Vereinigung des Unterchlorigsäure-Hydrats HClO mit gewissen Kohlenwasserstoffen gelungen ist. (*Comp. rend. t. 62. p. 460. Février 1866.*)

Kleine Mittheilungen.

Asperolith, von R. Hermann. Dieses Mineral gehört zur Gruppe der Kupfersilicate, und wurde wegen seiner grossen Sprödigkeit Asperolith genannt. Das vom Verf. näher untersuchte Exemplar stammte aus Tagilsk. Es bildete eine nierenförmige, faustgrosse, amorphe Masse von blaugrüner Farbe. Pulver spangrün. Bruch flachmuschelig, glatt und glänzend. Von Glasglanz. An den Kanten durchscheinend. Sehr spröde und bröcklich. In Wasser geworfen knistert das Mineral durch Erweiterung der Sprünge und zerfällt in kleine Stücke. Härte 2,5. Spec. Gew. 2,306. Im Kolben erhitzt, giebt das Mineral viel Wasser und wird schwarz. Mit Flüssen giebt es Kupfer- und Kieselreaction. Von Salzsäure wird das Pulver des Minerals sehr leicht und ohne das geringste Aufbrausen zersetzt. Dabei scheidet sich Kieselerde pulverförmig ab.

Als Resultat der Analyse wurde erhalten:

		Sauerstoff	Gef.	Angenommen
Kieselsäure	31,94	16,56	2,01	2
Kupferoxyd	40,81	8,23	1,00	1
Wasser	27,25	24,32	2,95	3
	100,00			

Der Asperolith ist daher $\dot{C}u\ddot{S}i + 3\dot{H}$.

Zu bemerken wäre noch, dass sich nach Nordenskiöld zu Tagilsk noch ein Kupfersilicat vorfindet, welches nach der Formel $\dot{C}u\ddot{S}i + 4\dot{H}$ zusammengesetzt ist, und das bisher noch keinen besonderen Namen hat. Das einfach kieselsaure Kupferoxyd findet sich daher in der Natur mit vier verschiedenen Proportionen von Wasser verbunden als folgende Mineralien:

1. Dioptas $\dot{C}u\ddot{S}i + \dot{H}$,
2. Chrysokoll $\dot{C}u\ddot{S}i + 2\dot{H}$,
3. Asperolith $\dot{C}u\ddot{S}i + 3\dot{H}$,
4. 4fach gewässertes Kieselkupfer $= \dot{C}u\ddot{S}i + 4\dot{H}$.

(Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 97. S. 350.)

Ueber die Hydraulicität der Magnesia-Kalke, von Crace Calvert. In der Lage, Versuche über die industrielle Verwerthung gewisser Magnesia-Kalke anzustellen, hat der Verf. in Uebereinstimmung mit Deville's Resultaten *(Centralbl. 1866. S. 150)* gefunden, dass deren Hydraulicität im Verhältnisse zu der Menge kohlensaurer Magnesia steht, die sie enthalten. Die zu hydraulischem Cäment geeignetste Masse enthielt nach des Verf. Analyse 61,15 p. c. kohlensaure Magnesia und 21,41 kohlensauren Kalk, eine andere zu Wassermörtel geeignete 55,23, und eine dritte blos 15,86 p. c. kohlensaure Magnesia. *(Compt. rend. T. 61. p. 1168. Décembre 1865.)*

Ueber die Ausbeute an ätherischem Oel aus verschiedenen Droguen, von H. Zeise. Von grossem Einflusse auf den Oelgehalt der Droguen ist

das Alter, und ihm sind in der Regel die grossen Differenzen zuzuschreiben, welche sich bei der Destillation von Cubeben u. s. w. ergeben. Die Witterung des Erntejahres kommt gleichfalls in Betracht; in trockenen heissen Sommern geerntete Pflanzentheile liefern mehr Oel, als wenn sie in kühlen regnerischen Jahren gewonnen wären.

Der Verf. hat durch selbstausgeführte Versuche festgestellt, wie viel Oel aus den verschiedenen Droguen gewonnen werden kann

Namen der Droguen	pr. 100 Pfd. liefern Oel
Absynthii herba *recens* (Absynthium offic.)	2 Unzen
Amomi semen (Myrtus Pimenta)	2 Pfd. 10 Unz. bis 3 Pfd.
Amygdalae amar. (Amygdalus communis)	12—14 Unzen.
Anisi semen (Pimpinella Anisum)	2 Pfd.
- stellati (Illicium anisatum)	4 Pfd. 5 Unz. bis 4 Pfd. 15 Unzen
Cardam. min. (Alpinia Cardamomum)	2 - 3 -
Carvi sem. (Carum Carvi)	3 - 9 - bis 4 - 8 -
Caryophylli de Bourbon	18 -
- - Zanzibar	16 bis 16½ Pfd.
Cascarillae cortex (Croton Eluteria)	10 bis 14 Unzen
Chamomill., roman. (Anthemis nobilis)	6½ Unzen
Chamom. vulg. (Matricar. Chamom.)	1 Unze bis 3 Unzen 3 Drachm.
Cedri citrini lignum (Pinus Cedrus)	1 Pfd. 3 Unz. bis 2 Pfd. 2 Unz.
Cinnam. acut. Ceyl. cortex (Laurus Cinnam.)	7 Unzen bis 1 Pfd. 11½ Unz.
- - de Java, -	1 Pfd. 3½ Unzen
Copaivae bals. (Copaifera officin.)	58 bis 67 Pfd.
Cubebae (Piper Cubeba)	6½ bis 12½ Pfd.
Cupressi lignum (Cupressus thyoides)	3 Pfd. 6 Unzen
Foeniculi semen (Foenicul. vulg.)	3½ bis 3¾ Pfd.
Juniperi baccae (Juniperus comm.)	12 bis 14 Unzen
Lauri baccae (Laurus nobilis)	11½ bis 13 -
Macis (Myristica moschata)	7 Pfd.
Mentha pip. herb.	11½ Unzen
Nuces moschatae	3 Pfd. 11 Unzen
Piperis baccae, de Batavia (Piper nigrum)	2 - 7 -
- - de Sincapore - -	2 - 5 -
Sabinae herba (Juniperus Sabina)	2¾ Pfd.
Santali alb. lignum	1¼ bis 2¾ Pfd.
Sassafras lignum (Laurus Sassafras)	12 Unzen
Sinapis sem. holl. (Sinapis nigra)	7 bis 11 Unzen
- - italic.	7 bis 10 -
Zingiberis rad. de Bengal (Zingiber officinarum)	1 Pfd. 2 Unzen.

(Neues Jahrb. f. Pharm. Bd. 25. S. 65; Buchner's Neues Repert. Bd. 15. S. 126. 1866.)

Bereitung des Kaffees, von J. v. Liebig. Die Bohnen werden langsam geröstet, bis sie eine hellbraune Farbe angenommen haben; in den dunkelbraun gerösteten Bohnen ist kein Caffeïn mehr. Dann fügt man auf 1 Pfd. Bohnen 1 Lth. Zucker zu; dieser schmilzt sogleich und durch starkes Umrühren und Schütteln verbreitet er sich auf allen Bohnen und überzieht dieselben mit einer dünnen, aber für die Luft undurchdringlichen Schicht Caramel; dadurch werden die Bohnen vor einer nachtheiligen Veränderung während des Aufbewahrens geschützt. Nach dem Rösten schüttet man sie auf ein Eisenblech und verbreitet sie zu einer dünnen Schicht, so dass sie rasch erkalten; dann müssen sie an einem trockenen Orte aufbewahrt werden. Beim Rösten verlieren die Bohnen 15—16 p.c. ihres Gewichts und das aus diesen dann durch siedendes Wasser dargestellte Extract beträgt 20—21 p. c. vom Gewichte der rohen Bohnen. Der Gewichtsverlust ist viel grösser, wenn die Röstung weiter bis zur dunkelbraunen oder schwarzen Farbe fortgesetzt ist. An Volumen nehmen die Bohnen durch das Rösten zu; 100 Volumen rohe Bohnen geben 150—160 Vol. geröstete. Als beste Methode der Kaffeebereitung durch Kochen empfiehlt der Verf. folgende: Bei der Bereitung des Kaffees behält man sein gewohntes Verhältniss von Wasser und geröstetem Kaffee bei; ein kleines Blechgefäss, welches 1 Lth. roher

Bohnen fasst, mit gerösteten Bohnen angefüllt, giebt ein Maass ab, für 2 sog. kleine Tassen Kaffee von mässiger Stärke. Die gerösteten Bohnen werden erst vor der Bereitung des Getränkes gemahlen; gröblich feines Pulver ist dem staubartig feinen vorzuziehen. Man bringt das Wasser mit $^3/_4$ des Kaffeepulvers, welches man zur Bereitung verwenden will, zum Sieden und lässt diese Mischung volle 10 Min. kochen. Nach dieser Zeit wird das zurückbehaltene Viertel des Kaffeepulvers eingetragen und das Kochgeschirr sogleich vom Feuer entfernt. Es wird bedeckt und 5—6 M. stehen gelassen. Beim Umrühren setzt sich alsdann das oben schwimmende Pulver leicht zu Boden und der Kaffee ist jetzt, vom Pulver abgegossen, zum Genusse fertig.

Angenommen, man wollte sich 8 kleine Tassen Kaffee machen, so misst man mit dem erwähnten Blechgefässe 4 Maass Kaffee ab; 3 Maass davon werden zuerst und dann das 4. Maass gemahlen und beide Portionen getrennt gehalten. Man misst alsdann 8 volle Tassen Wasser ab, setzt die 3 Maass Kaffee zu und verfährt bis zu Ende, wie eben beschrieben. Man kann, um alles Pulver abzusondern, den fertigen Kaffee vor dem Serviren durch ein reines Tuch fliessen lassen; in der Regel ist dies nicht nöthig und für den reinen Geschmack oft nachtheilig.

Das fertige Getränk soll eine braune nicht schwarze Farbe haben; es ist immer trübe, wie etwa mit Wasser verdünnte Chocolade. Die trübe Beschaffenheit kommt nicht vom aufgeschlämmten Kaffeepulver, sondern von einem eigenthümlichen, butterartigen Fette her, wovon die Bohnen etwa 12 p. c. enthalten, und welches durch starkes Rösten zum Theil zerstört wird. Ein geringer Zusatz von Hausenblase oder Haut eines Seefisches fällt das Kaffeepulver sehr rasch und klärt den Kaffee. Bei der gewöhnlichen Bereitung des Kaffees bleibt häufig mehr als die Hälfte der löslichen Theile der Bohnen im Kaffeesatze zurück.

Der Verf. bemerkt, dass man, um die nämliche gute Meinung von dem nach seiner Methode bereiteten Kaffee zu gewinnen, welche er selbst davon habe, man nicht den Geschmack des gewöhnlichen Getränkes zum Muster nehmen dürfe, sondern mehr die guten Wirkungen beachten müsse, welche sein Kaffee auf den Organismus habe. Er fügt hinzu, dass Viele, welche mit der dunklen und schwarzen Farbe den Begriff der Stärke oder Concentration verbinden, den nach seiner Methode bereiteten Kaffee für dünn und schwach halten; bei diesen ist es dem Verf. häufig gelungen durch Färbung desselben mit gebranntem Zucker, oder einem Kaffeesurrogate, wodurch er eine schwarze Farbe bekam, eine bessere Meinung für seinen Kaffee zu gewinnen. Der wahre Kaffeegeschmack ist den meisten Menschen so unbekannt, dass viele Personen, die den Kaffee des Verf. zum ersten Male trinken, seinen Geschmack beanstanden, weil er nach Bohnen schmecke. Ein Kaffee aber, der nicht nach den Bohnen schmeckt, ist kein Kaffee mehr, sondern ein künstliches Getränk, dem man irgend ein anderes ähnliches substituiren kann; daher kommt es denn, dass die Getränke aus den Kaffeesurrogaten: geröstete Cichorienwurzel, gelbe Rüben, Runkelrüben, wenn man eine Spur gebrannten Kaffees hinzugefügt, von dem echten Kaffee von den Meisten nicht unterschieden werden können und dass die Kaffeesurrogate eine so grosse Verbreitung haben. Theesurogate giebt es nicht, weil jeder Theetrinker weiss, wie Thee schmeckt.

Man schreibt dem Kaffee in der Regel erhitzende Eigenschaften zu und er wird als Getränk aus diesem Grunde von vielen Personen gemieden; allein diese erhitzenden Eigenschaften gehören den flüchtigen Producten an, welche durch die Zerstörung der Bestandtheile des Kaffees beim Rösten erzeugt werden. Der nach der Methode des Verf. bereitete Kaffee ist durchaus nicht erhitzend, und der Verf. hat gefunden, dass er nach dem Mittagsessen genossen werden kann, ohne die Verdauung zu stören, was, wenigstens bei dem Verf., die regelmässige Folge des Genusses von stark gebranntem Kaffee ist. Möge man nicht erschrecken vor der Anzahl der Operationen; es wird viel schlechter Kaffee getrunken, der bei gleichem Kostenaufwande vortrefflich sein könnte, wenn man sich mehr Mühe bei der Bereitung gäbe! *(Neueste Erfindungen.)*

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 37. Neue Folge. 11. Jahrg. 18. August 1866.

Inhalt. Ueber die Einwirkung der Wärme auf einige Kohlenwasserstoffe, von BERTHELOT. — Ueber eine neue Classe zusammengesetzter metallhaltiger Radicale, von BERTHELOT. — Ueber die Dampfdichten, von H. ST. CLAIRE-DEVILLE und AD. WURTZ. — Zur Nachweisung der Alkaloide, von RUD. WAGNER. — Ueber die Zusammensetzung des Wiserins, von Dr. V. WARTHA. — Ueber das krystallisirte Schwefelnatrium, von C. RAMMELSBERG. — Ueber eine natürliche Verbindung von Zinkoxyd, Ammoniumoxyd und Wasser, von MALAGUTI. — Ueber das Verhalten des Siliciums beim Frischen des Roheisens, von Dr. LIST. — Nachweisung von Antimon durch die Löthrohrprobe, von E. J. SCHAPMANN. — Prüfung des basischen salpetersauren Wismuthoxydes auf Arsen, nach GLÉNARD. — Neue Untersuchungen über das Gift des Nerium Oleander, nach Prof. E. PELIKAN. — Erasin, ein Ersatzmittel für Benzin. — Verwerthung der Rückstände von der Chlorkalk- und Sodafabrication, von E. KOPP.

Ueber die Einwirkung der Wärme auf einige Kohlenwasserstoffe,

von BERTHELOT.

1. *Acetylen.* — Unter dem Einflusse der Wärme zersetzt sich das Acetylen; es nimmt an Volumen ab, und gleichzeitig treten theerartige Producte auf. Wenn man die Erhitzung nicht zu weit treibt, oder nur einige Minuten lang fortsetzt, so ist die Zersetzung noch kaum wahrnehmbar. Nach Verlauf einer Stunde aber ist das Gasvolumen auf $^1/_5$ reducirt; 97 p. c. des ursprünglichen Acetylens sind verschwunden, und das zurückbleibende Gas besteht aus Wasserstoff, welcher 3 p. c. unverändertes Acetylen, 2 p. c. Aethylen und ein wenig Aethylwasserstoff enthält. Das theerartige Product besteht zum grössten Theile aus Styrol $C_{16}H_8$ (einem Polymeren des Acetylens $= (C_4H_2)_4$), Metastyrol, ferner etwas Naphtalin und Kohle.

Wenn man Acetylen mit frisch ausgeglühter Kohle erhitzt, so zerfällt es fast ganz genau in Kohle und Wasserstoff. Mit Eisen geht die Zersetzung schon bei niedrigerer Temperatur und schneller von Statten, als wenn das Gas für sich erhitzt wird. Es zerfällt in Wasserstoff, dessen Menge etwa $= ^1/_2$ Vol. des angewendeten Acetylens ist, Kohle

und empyreumatische Kohlenwasserstoffe, die verschieden von denen sind, welche bei der Erhitzung des Gases für sich entstehen.

Acetylen mit einem gleichen Vol. Stickstoff, Kohlenoxyd oder Sumpfgas gemischt, zersetzt sich ein wenig langsamer, als für sich. Ebenso verhält es sich, wenn man es vorher mit dem gleichen Vol. Wasserstoff mischt, doch entsteht hierbei eine viel grössere Menge von Aethylen, was darauf hindeutet, dass eine directe Verbindung beider Gase stattfindet.

Die Zersetzung des Acetylens durch Wärme ist nicht mit den Erscheinungen der Dissociation zu vergleichen; sie ist nicht die Folge einer Aufhebung der Affinität, welche den Kohlenstoff mit dem Wasserstoffe verbunden hält, sondern geht in einer ganz anderen Weise von Statten. Die Wärme nämlich bewirkt hier nicht eine Zersetzung, sondern eine Verbindung einer höheren Ordnung durch die Vereinigung mehrerer Moleküle von Acetylen. Wenn man die auf solche Weise condensirten Körper einer viel höheren Temperatur aussetzt, so nehmen sie mitunter ihre ursprünglichen Zustände wieder an, mitunter erleiden sie noch neue Condensationen, Umsetzungen und Zersetzungen. Wenn man z. B. Styrol durch eine rothglühende Porcellanröhre leitet, so erhält man sowohl Acetylen in nachweisbaren Mengen, als auch Kohlenwasserstoff, unverändertes Styrol, Naphtalin und theerartige Kohlenwasserstoffe, welche bei so vielen Zersetzungen auftreten.

Die Neigung des Acetylens, eine Reihe polymerer Kohlenwasserstoffe zu bilden, scheint eine natürliche Folge seiner Zersetzung zu sein. Sowie es sich mit 4 oder 8 Vol. Wasserstoff oder Wasserstoffsäure (H_2 und $2H_2$, HI und 2HI) verbinden kann, so kann es mit den Kohlenwasserstoffen im Allgemeinen Verbindungen eingehen, wie der Verf. später zeigen wird, und ganz besonders mit sich selbst, wie soeben gezeigt.

2. *Aethylen* und *Aethylenwasserstoff.* — Aethylen ist etwas weniger beständig, als Sumpfgas. Es zersetzt sich beim Erhitzen theilweise unter Bildung von Aethylenwasserstoff und geringen Mengen Theer und Acetylen. Aethylenwasserstoff erleidet die umgekehrte Zersetzung. Mischt man gleiche Vol. Aethylen und Wasserstoff, und erhitzt beides etwa 1 Stunde lang, so vereinigen sich beide zum Theil direct zu Aethylenwasserstoff. Alle diese Umsetzungen finden beim Beginne der Rothgluth statt. Bei dieser Temperatur tritt also zwischen drei Körpern, Aethylen, Wasserstoff und Aethylenwasserstoff eine Art von Gleichgewicht ein, welches von den relativen Mengen der Körper abhängt, und mit den Erscheinungen der Dissociation vergleichbar ist. (*Compt. rend. T. 62. p. 905. Avril 1866.*)

3. *Gemenge von Kohlenwasserstoffen.* — Wenn man gleiche Vol. Acetylen und Aethylen der beginnenden Rothglühhitze aussetzt, so verschwinden beide gleichzeitig. Nach Verlauf einer halben Stunde sind 66 p. c. Aethylen und Acetylen verschwunden. Dabei treten verschiedene Kohlenwasserstoffe auf. Das Hauptproduct ist eine sehr flüchtige Flüssigkeit von der Formel C_8H_6, also durch directe Vereinigung beider Gase und Condensation auf die Hälfte entstanden. Dieser Dampf ist isomer oder

identisch mit dem Crotonylen; Brom und concentrirte Schwefelsäure absorbiren ihn sofort, wenn er mit anderen Gasen gemischt ist, in ammoniakalischem Kupferchlorür dagegen ist er wenig löslich.

Acetylen mit Benzol gemischt verschwindet unter denselben Umständen schneller, als für sich. Der gasförmige Rückstand besteht aus Wasserstoff gemischt mit etwas Aethylen und Aethylenwasserstoff. Der Haupttheil der Elemente des Acetylens aber bleibt mit dem Benzol verbunden. Durch freiwillige Verdunstung des letzteren erhält man einen in feinen Nadeln krystallisirenden, bis jetzt noch nicht bekannten Kohlenwasserstoff.

Naphtalin reagirt auf Acetylen noch schneller, als Benzol: in weniger als 10 Minuten ist das Acetylen fast ganz verschwunden.

Aethylen, mit Benzol 2 Stunden lang erhitzt, scheint sich mit demselben ebenfalls zu verbinden. Diese Thatsachen scheinen zu beweisen, dass das Acetylen die Eigenschaft besitzt, direct bei Beginn der Rothglühhitze auf eine grössere Zahl von Kohlenwasserstoffen einzuwirken, eine Eigenschaft, welche es mit dem Wasserstoffe und ohne Zweifel auch mit vielen anderen Körpern theilt. Hierdurch wird ein neuer Weg der Synthese eröffnet, bei welchem eine höhere Temperatur und die Zeit eine Rolle spielen. Die einfachsten Kohlenwasserstoffe und speciell das Acetylen scheinen bei einer höheren Temperatur nur kurze Zeit neben einander bestehen zu können. Sie reagiren allmälig auf einander ein und geben Verbindungen und höher condensirte Producte. Die meisten Kohlenwasserstoffe werden auf diese Weise ohne Zweifel durch directe Synthese dargestellt werden können, so wie die homologen Kohlenwasserstoffe $(C_2H_2)_n$ durch indirecte Synthese, d. h. unter Mitwirkung des *status nascens* und ausgehend von dem Formen C_2H_4 dargestellt worden sind.

Von diesem Gesichtspunkte aus verdienen die Producte, welche durch Condensation des Acetylens entstehen, eine besondere Aufmerksamkeit. Das Benzol nämlich lässt sich als eine Verbindung von drei Molekülen Acetylen ansehen:

$$C_{12}H_6 = 3\,C_4H_2 = 3\,(C_2H)_2$$

zu welcher Ansicht der Verf. schon durch die Entstehung des Benzols aus Tribromformen $(C_2H)Br_3$ und Kupfer geleitet ist; ferner wurde gezeigt, dass das Styrol einen ähnlichen Ursprung nehmen kann. Das Acetylen würde demnach als der Ausgangspunkt der aromatischen Reihe zu betrachten sein, wie die Kohlenwasserstoffe $(C_2H_2)_n$ der Ausgangspunkt für die Reihe der Fettkörper sind.

Erstes Glied unbekannt	C_2H_2	Acetylen $(C_2H)_2$ d. i.	C_4H_2
Aethylen	$(C_2H_2)_2$	Fumarin (unbekannt)	$(C_4H_2)_2$
Propylen	$(C_2H_2)_3$	Benzol	$(C_4H_2)_3$
Butylen	$(C_2H_2)_4$	Styrol	$(C_4H_2)_4$
Amylen	$(C_2H_2)_5$	Hydrür des Naphtalins	$(C_4H_2)_5$
Caproylen	$(C_2H_2)_6$	- - Diphenyls	$(C_4H_2)_6$
Oenanthylen	$(C_2H_2)_7$	Benzyl	$(C_4H_2)_7$
Caprylen	$(C_2H_2)_8$	Retinolen	$(C_4H_2)_8$

Der Verf. hat bereits experimentell nachgewiesen, dass die erste Reihe vollständig durch Condensation ihres ersten Gliedes unter Mitwirkung des *status nascens* entstehen kann. Er hofft später zu zeigen, dass die zweite Reihe auf ähnliche Weise durch Condensation des freien oder nascirenden Acetylens gebildet werden kann. Hiernach würde der experimentelle Beweis dafür geliefert sein, dass aus 2 fundamentalen Kohlenwasserstoffen, den einfachsten von allen, C_2H_2 und $(C_2H)_2$ durch successive Condensation aus Verbindungen unter einander und mit Wasserstoff im freien oder nascirenden Zustande alle übrigen Kohlenwasserstoffe entstehen können. (*Compt. rend. T. 62. p. 947. Avril 1866.*)

Ueber eine neue Classe zusammengesetzter metallhaltiger Radicale,

von Berthelot.

Zur Erforschung der Constitution der charakteristischen Verbindungen, welche durch die Einwirkung von Acetylen und Allylen auf Kupfer-, Silbersalze etc. entstehen, hat der Verf. folgende Untersuchungen ausgeführt:

I. Acetylen. 1. *Kupferhaltige Verbindungen* deriviren von einem eigenthümlichen metallischen Radicale von der Formel C_4Cu_2H *, welches der Verf. *Cuprosacetyl* nennt. Das Oxyd des Cuprosacetyls entspricht der Formel $(C_4Cu_2H)O$. Es entsteht, wenn man ammoniakalisches Kupferchlorür durch Acetylen fällt, den Niederschlag mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit wäscht, bis er frei von Chlor ist, und mit destillirtem Wasser nachwäscht. Die Verbindung stellt einen flockigen braunrothen Niederschlag dar, welcher durch siedende Chlorwasserstoffsäure unter Bildung von Acetylen und Kupferchlorür zersetzt wird. Dasselbe gilt von allen Salzen dieses Radicals; werden dieselben wiederholt mit überschüssigem Ammoniak behandelt, so gehen sie wieder in Caprosacetyl über.

Cuprosacetylchlorür entsteht, wenn man Acetylen mit einer concentrirten Lösung von Kupferchlorür in Chlorkalium zusammenbringt. Das Gas wird absorbirt und es entsteht ein brauner Niederschlag, welcher bald krystallinisch wird (eine Doppelverbindung von Chlorcuprosacetyl und Kalium). Dieser Niederschlag, mit einer gesättigten Chlorkaliumlösung gewaschen, wird bald orange, dann purpurroth und zuletzt dunkelroth. Nachdem man auf diese Weise alles überschüssige Kupfer entfernt hat, wäscht man mit destillirtem Wasser nach. — *Cuprosacetyl-Oxychlorür* wird erhalten, wenn man mit Ammoniak in geringem Ueberschusse gesättigtes Kupferchlorür mit Acetylen behandelt, und den

---

* Oder, wenn man lieber will, $\left.\begin{matrix}C_4Cu_2H\\C_4Cu_2H\end{matrix}\right\}$; Cu bedeutet hier das Radical der Kupferoxydulsalze.

Niederschlag mit destillirtem Wasser wäscht. Der unter dem Namen Kupferacetylen (Kupferacetylür) bekannte Körper besteht zum grössten Theile aus diesem Oxychlorür. — *Cuprosacetylbromür* erhält man durch Behandlung von Kupferbromür, welches in Bromkalium gelöst ist, mit Acetylen. Es entsteht erst ein kastanienbraunes Doppelbromür von Cuprosacetyl und Kalium, welches durch lange fortgesetztes Waschen mit einer gesättigten Bromkaliumlösung in schwarzbraunes Cuprosacetylbromür übergeht. Wenn man ammoniakalisches Kaliumkupferbromür mit Ammoniak behandelt, so entsteht dunkelrothes *Cuprosacetyl-Oxybromür*. — *Cuprosacetyliodür* ist eine schöne zinnoberrothe Verbindung von grösserer Beständigkeit, als die vorhergehenden; es entsteht auf ähnliche Weise. Im Aussehen hat es einige Aehnlichkeit mit dem Quecksilberiodür, von dem es sich durch seine Unlöslichkeit in Iodkalium unterscheidet. Seiner Bildung scheint ebenfalls die Entstehung eines Doppeliodürs von Cuprosacetyl und Kalium vorauszugehen. — Der Verf. erhielt ferner ein *Oxyiodür* von ziegelrother Farbe, ein *Oxycyanür*, ein *basisches Sulphit* und ein *Sulphür* des Cuprosacetyls. *

Zwischen diesen verschiedenen Acetylenverbindungen und den Kupferoxydulsalzen besteht derselbe Parallelismus, wie zwischen den Salzen zusammengesetzter metallhaltiger Radicale und denen der einfachen Metalle, von denen jene abstammen,

2. *Silberhaltige Verbindungen.* Deriviren von dem Argentacetyl C_4Ag_2H. **

Argentacetyloxyd $(C_4Ag_2H)O$ wird erhalten, wenn man Acetylen auf ammoniakalisches salpetersaures Silber oder auf andere Sauerstoffsalze des Silbers einwirken lässt, den Niederschlag mit Ammoniak und zuletzt mit Wasser wäscht etc. Es ist die bisher unter dem Namen Acetylensilber (Silberacetylür) bekannte Verbindung. — *Argentacetylchlorür* wird erhalten durch Einwirkung von Acetylen auf ammoniakalisches Chlorsilber und Waschen mit Wasser; weisser käsiger Niederschlag, ähnlich wie Chlorsilber, welcher durch siedende Salpetersäure in Chlorsilber umgewandelt wird. Siedende Salzsäure regenerirt daraus das Acetylen. — *Argentacetylsulphat* ist ein gelber käsiger Niederschlag und wird mittels ammoniakalischen Silbersulphats erhalten.

Diese Verbindungen liefern uns die ersten Beispiele zusammengesetzter silber- und kupferhaltiger Radicale; allein die Art der Entstehung derselben deutet auf eine von der der bekannten Radicale verschiedene Constitution. Die Cuprosacetyl- und Argentacetyloxyde entstehen auf ähnliche Weise, wie die Metallammoniumbasen (die Platinsalze von Gros, Reiset, Raewsky, die Palladiumsalze, die Kobaltverbindungen von Fremy, die Quecksilberverbindungen von Mignon, die Gold- und Silberamidüre etc.), durch directe Einwirkung eines Hydrürs auf ein Metallsalz. Sie repräsentiren gewissermaassen die

* Berthelot hat ferner analoge Chlor- und Iodverbindungen des Allylens C_6H_4 dargestellt, indem er letzteres auf Kaliumkupferchlorür, resp. Kalium-Kupferiodür einwirken liess.

** Oder $\left.\begin{matrix} C_4Ag_2H \\ C_4Ag_2H \end{matrix}\right\}$.

Analogen des Ammoniumoxydes, welches durch Verbindung des Ammoniaks mit den Elementen des Wassers entsteht.

NH_3	C_4H_2	C_4CuH	C_4Ag_4
$(NH_4)O$		$(C_4CuH,Cu)O$	$(C_4Ag_2H,Ag)O$ *

Während die vom Ammoniak derivirenden organischen Basen durch Substitution organischer Radicale für Wasserstoff entstehen, und während andererseits die bis jetzt bekannten metallhaltigen Radicale als Substitutionsproducte entsprechender metallhaltiger Hydrüre anzusehen sind:

Telluräthyl	$(C_4H_5)_2Tl_2$	H_2Te_2
Arsenäthyl	$(C_4H_5)_3As$	H_3As
Phosphäthyl	$(C_4H_5)_2P$	H_2P
Kakodyl	$(C_2H_3)_2As$	H_2As;

müssen im Gegentheile die neuen Radicale entstanden gedacht werden aus Kohlenwasserstoffen durch Substitution von Kupfer oder Silber an Stelle von Wasserstoff.

Cuprosacetyl	$(C_4CuH,Cu)_2$
Argentacetyl	$(C_4AgH,Ag)_2$
Acetyl	(C_4H_2,H).

Dieses würden die Typen einer neuen Classe von organischen, von Kohlenwasserstoffen derivirenden Verbindungen sein. (*Compt. rend. T. 62. p. 455. Févr. 1866.*)

3. *Quecksilberhaltige Verbindungen.* — Löst man rothes Quecksilberiodür in Iodkalium, versetzt die Lösung mit so viel Ammoniak, dass sie sich nicht trübt, und bringt sie dann in einen mit Acetylen gefüllten Ballon, so wird das Gas allmälig absorbirt und ein weissschillernder krystallinischer Niederschlag setzt sich ab. Man wäscht denselben mit einer concentrirten Lösung von Iodkalium, und erhält ihn so in Form eines weissen äusserst explosiven Pulvers, welches das Oxyd des *Mercuracetyls* darstellt. (*Compt. rend. T. 62. p. 909. Avril 1866.*)

4. *Verbindungen anderer Metalle.* — Aus einer ammoniakalischen Lösung von unterschwefligsaurem Goldoxyd-Natron werden durch Acetylen langsam braune Flocken abgeschieden, welche in trockenem Zustande bei der geringsten Berührung mit einem harten Körper heftig detoniren unter Zurücklassung eines Gemenges von Gold und Kohle. Dieser Körper ist ohne Zweifel ein Oxyd des *Aurosacetyls.*

Schwefelsaures *Chromoxydul*, nach PELIGOT's Angaben in einem Gemenge von Salmiak und Ammmoniak gelöst, absorbirt rasch Acetylen, die Lösung entfärbt sich fast vollständig, und giebt, wenn sie

* C_4AgH ist vergleichbar mit NH_3; (C_4AgH,Ag) ist vergleichbar mit der Reiset'schen Base $(NH_3,Pt)O$. Verschiedene Beobachtungen, die der Verf. bei der Einwirkung von Acetylen gemacht hat, lassen ihn die Existenz mehrerer Metallacetylreihen vermuthen, z. B. die eines Oxydes $[(C_4AgH)_2Ag]O$, vergleichbar mit der Base $[(NH_3)_2Pt]O$, d. h. $[C_4AgH(C_4AgHAg)]O_2$ vergleichbar mit $[NH,(NH_3Pt)]O$.

sehr concentrirt war, einen rothvioletten Niederschlag. Stets färbt sie sich wieder rosa, was auf eine höhere Oxydation des Chroms hindeutet. Ein neuer Niederschlag entsteht, und Aethylen entwickelt sich. Es scheint sich hiernach zuerst ein Oxyd des *Chromosacetylens* zu bilden, welches das Wasser sogleich zersetzt. Das Chromoxydul verbindet sich mit dem Sauerstoffe, während das Acetylen sich des Wasserstoffs bemächtigt. Das Endresultat dieser Reaction lässt sich vielleicht durch folgende Gleichung darstellen:

$$C_4H_2 + 2Cr_2O_2 + H_2O_2 = C_4H_4 + 2Cr_2O_3.$$

Der Verf. ist mit einer Fortsetzung dieser Studien beschäftigt.

II. Allylen. Dasselbe liefert ähnliche Resultate. Wie oben angegeben, existirt wahrscheinlich ein Chlorür und ein Iodür des *Cuprosallyls*, welches weniger beständig ist, als die Salze des Cuprosacetyls. Das Allylen reagirt ferner auf unterschwefligsaures Goldoxyd-Natron, freilich noch langsamer als das Acetylen; auch in Bezug auf die Chromoxydulsalze findet eine Analogie statt. Das Allylen wird von der oben angegebenen Lösung des schwefelsauren Chromoxyduls reichlich absorbirt; bald darauf oxydirt sich das Chrom höher unter Entwickelung von Propylen:

$$C_6H_4 + 2Cr_2O_2 + H_2O_2 = C_6H_6 + 2Cr_2O_3.$$

Mit Silbersalzen treten noch charakteristischere Reactionen ein. Die ammoniakalischen Lösungen derselben werden durch Allylen gefällt. Mit ammoniakalischem Chlorsilber erhält man Argentallyl-Chlorür:

$$[C_6H_3, Ag(C_6H_3Ag, Ag)]Cl\ *$$

als weissen Niederschlag, welcher im Lichte rosa wird. Chlorwasserstoffsäure scheidet wieder Allylen ab:

$$[C_6H_3Ag(C_6H_3Ag_2)]Cl + 2HCl = 2C_6H_4 + 3AgCl.$$

Salpetersäure oxydirt den Niederschlag, indem sie denselben in Chlorsilber und salpetersaures Silber umwandelt, welches noch einmal so viel Silber enthält, als das Chlorür. Es ist dem Verf. nicht gelungen, ein Oxyd des Argentallyls zu isoliren. Man weiss aus den Analysen von Liebermann, dass der durch Allylen in einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silber hervorgebrachte Niederschlag der Formel C_6H_3Ag entspricht, wonach er von dem Oxyd des Argentallyls $(C_6H_3Ag, Ag)O$ um die Elemente des Silberoxydes abweicht: er ist Argentallylen. Gleichwohl scheint das Oxyd des Argentallyls während einiger Augenblicke existiren zu können. Das erste Product der Einwirkung des Allylens auf ammoniakalisches Silbernitrat nämlich ist gelb, aber es wird in Berührung mit der Flüssigkeit schnell weiss und nimmt dabei die Zusammensetzung des Argentallylens an. Es ist dies leicht zu verstehen, wenn man die vom Verf. aufgestellte Parallele zwischen dem Ammoniak und dem Acetylen erwägt.

* Entsprechend der II. Reihe der Metall-Acetylverbindungen $[C_4HAg(C_4HAg, Ag)]O$ der Base $[Na_3(Na_3Pt)]O$, und dem ammoniakalischen Silberoxyd $[NH_3(NH$

Ammoniak	NH_3	C_4H_2 und C_6H_4	C_4HAg u. C_6H_3Ag
Ammoniumoxyd	$(NH_3,H)O$	$(C_4HAg,Ag)O$	$(C_6H_3Ag,Ag)O$

Das Argentacetyloxyd entspricht dem Ammoniumoxyd und ist beständig, während das Argentallyloxyd ein weniger beständiger Körper ist, und sich in Argentallylen und Silberoxyd spaltet, wie das Ammoniumoxyd in Ammoniak und Wasser.

$$(NH_3,H)O = NH_3 + HO$$
$$(C_6H_3,Ag)O = C_6H_3Ag + AgO$$

Wenn das Argentallylen wirklich mit dem Ammoniak verglichen werden kann, so muss es, wenn es auf Metalllösungen einwirkt, Salze bilden. Dies ist allerdings der Fall, wenn man es mit einer Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd in schwefelsaurem Ammoniak zusammenbringt. Es entsteht *schwefelsaures Argentallyl*, welches fast unlöslich, aber wenig beständig ist. Das Argentallylen wird ferner durch in Chlorammonium gelöstes Chlorsilber und auch durch Chlorammonium allein angegriffen. In letzterem löst es sich und giebt eine Flüssigkeit, die sich beim Sieden in Allylen und Chlorsilber zersetzt:

$$C_6H_3Ag + NH_3HCl = C_6H_4 + AgCl + NH_3 *$$

Man sieht hieraus, dass die Reactionen des Allylens und des Acetyls auf Metallsalze bis auf einen gewissen Grad parallel verlaufen; allein die Allylenverbindungen sind leichter spaltbar, als die Acetylverbindungen.

III. Der Verf. theilt schliesslich noch einige Thatsachen über die Einwirkung der **Alkalimetalle auf Kohlenwasserstoffe** mit.

Natrium, in Acetylen erhitzt, greift letzteres an. Bei gelinderem Erwärmen wird ein Theil des Gases absorbirt und hinterlässt ein etwa halb so grosses Volumen, als es selbst besessen. Es bildet sich *Mononatriumacetylür* C_4HNa und Wasserstoff:

$$C_4H_2 + Na = C_4HNa + H.$$

Allein dieser Wasserstoff ist nicht rein, sondern enthält geringe Mengen von Aethylen C_4H_4 und Aethylwasserstoff, welche durch die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf das Acetylen entstehen. Bei dunkler Rothgluth ist die Einwirkung des Natriums auf das Acetylen vollständiger. Letzteres verschwindet, ohne dass das Gasvolumen sich merklich ändert, unter Hinterlassung von fast reinem Wasserstoff und einer kohligen Substanz, *Dinatriumacetylür*

$$C_4H_2 + Na_2 = C_4Na_2 + H_2.$$

Beide Natriumacetylüre werden von Wasser unter Reproduction von Acetylen heftig angegriffen.

Vergleicht man diese Erscheinungen mit der Einwirkung von Kalium auf Ammoniak, so wird die Analogie zwischen dem Acetylen

---

* Ebenso verhält sich das Argentacetylchlorür, nur geht die Zersetzung langsamer von Statten:

$$(C_4H,Ag)Cl + NH_3,HCl = C_4H_2 + 2AgCl + NH_3.$$

und dem Ammoniak noch frappanter, da letzteres zwei Verbindungen von der Zusammensetzung NH_2K und NK_3 giebt. Das Acetylen bietet ein erstes Beispiel für die directe Einwirkung eines Metalls auf einen Kohlenwasserstoff bei niedriger Temperatur dar; das Formen C_2H_4 und das Aethylen C_4H_4 haben ein ähnliches Verhalten nicht gezeigt. Dagegen wird das Allylen bei gelinder Wärme ebenfalls angegriffen, doch nur um sich vollständig zu zersetzen. Es entsteht Natrium-Acetylür, Kohlenstoff und Wasserstoff:

$$C_6H_4 + Na_2 = C_4Na_2 + C_2 + 2H_2 *$$

Kalium, in einer Atmosphäre von Acetylen gelinde erwärmt, entzündet sich mit Explosion und giebt Acetylür; dieselbe Verbindung entsteht in geringerer Menge bei der Einwirkung von Kalium auf Aethylen bei dunkler Rothgluth. Das käufliche Kalium enthält Spuren davon. Ebenso findet sich Diacetylür unter den zusammengesetzten Producten der Einwirkung der Alkalimetalle auf Kohlenoxyd und alkalische Carbonate. Diese Thatsachen zeigen die Existenz dreier Reihen metallischer Verbindungen, welche von dem Acetylen deriviren, die einen durch Substitution, dem Ammoniak entsprechend

C_4H_2		C_6H_4	NH_3
C_4HNa	C_4HAg	C_6H_3Ag	
C_4Na_2			

die anderen durch Substitution und gleichzeitige Addition entsprechend dem Oxyd und dem Chlorür des Ammoniums

$C_4HAg, AgCl$	NH_3, HCl
C_4HAg, AgO	NH_3, HO
C_4HCu, CuO	

Es kann auffallend scheinen, dass das Acetylen besonders auf höher oxydirbare Salze einwirkt, gleichsam als nehme es einen leeren Platz ein, der für gewöhnlich dem Sauerstoffe vorbehalten ist.

$$(CuO + O) = (CuO)O$$
$$CuO + (C_4HCu) = CuO(C_4HCu).$$

Endlich macht der Verf. darauf aufmerksam, dass das Acetylen in der symmetrischen Reihe seiner Derivate ein auffallendes Beispiel liefert vom Uebergange aus dem Aethertypus zum Salztypus. Der erstere tritt hervor bei der Reaction auf Säuren und auf Wasser:

$$C_4H_2 + HCl;\ C_4H_2 + 2HI;\ C_4H_2 + H_2O_2;$$

der letztere bei der Reaction auf Metallsalze:

$$C_4HAg + AgCl;\ C_4HCu + CuO.$$

(*Compt. rend. t. 62. p. 628. Mars 1866.*)

---

* Ein Theil dieses Wasserstoffs verbindet sich im Entstehungsmomente mit dem Allylen und verwandelt dasselbe in Propylen:

$$C_6H_4 + H_2 = C_6H_6.$$

Ueber die Dampfdichten,

von H. St. Claire-Deville und von Ad. Wurtz.

1. Verhalten der Dämpfe von Phosphorsuperchlorid und Quecksilberjodür bei hoher Temperatur; von H. St. Claire-Deville. Cahours hat seiner Zeit gezeigt, dass die Dampfdichte des Phosphorsuperchlorids zwischen den Temperaturen 182 und über 300°, zwischen den Zahlen 5,076 und 3,61 schwankt. Es lässt sich diese Erscheinung auf zweifache Weise erklären. Entweder besitzt das Phosphorsuperchlorid, wie der Schwefel, die Kohlensäure etc. einen mit der Temperatur veränderlichen Ausdehnungscoëfficienten oder es zersetzt sich oberhalb seines Siedepunktes theilweise in Chlor und Phosphorchlorür, wo dann die Spannung regelmässig mit der Temperatur zunimmt, bis sie bei 300° ihr Maximum erreicht. Diese Vorgänge würden dem Kreise derjenigen Erscheinungen angehören, welche der Verf. mit dem Namen Dissociation bezeichnet hat.

Die Diffusionsversuche von Wanklyn und Robinson gaben der zweiten Hypothese einen gewissen Grad der Wahrscheinlichkeit, aber man kann daraus noch keineswegs mit Bestimmtheit auf die wahre Constitution des Dampfes schliessen. Die Beobachtungen von Wurtz über das Bromwasserstoffamylen zeigen, dass sich dieser Körper ähnlich verhält, wie das Phosphorsuperchlorid (vergl. *Centralbl. 1865 S. 603*). Trotzdem sind wir noch von einer definitiven Lösung der Frage entfernt. Um zur Aufklärung der Sache beizutragen, hat der Verf. folgenden Versuch angestellt. Er erhitzte in 2 farblosen, gleichgrossen, parallel in einem Oelbade liegenden Glasröhren einerseits ein Gemenge von gleichen Vol. Luft und Chlor, andrerseits Phosphorsuperchlorid. Die Röhren ragten mit ihren Enden ein wenig aus dem Oelbade heraus und waren durch zwei planparallele Platten geschlossen, in denen eine sehr kleine Oeffnung angebracht war, welche den sich verdünnenden Gasen einen Austritt gestattete. Durch diese Platten hindurch konnte man die Gase in einer Schicht von 0,30—0,40 Mm. Dicke beobachten. Nach allen Analogien muss der Dampf des Phosphorsuperchlorids farblos sein; wenn er in einem gewissen Augenblicke gelblichgrün wird, so enthält er Chlor, und in dem Augenblicke, wo der Inhalt beider Röhren eine gleich intensive Färbung besitzt, muss die Zersetzung des Phosphorsuperchlorids vollständig sein. Verschiedener Schwierigkeiten wegen konnte dieser Versuch noch nicht mit der Schärfe ausgeführt werden, um quantitative Resultate zu ergeben; aber in qualitativer Beziehung gelang er vollständig: man sah die Farbe des Chlors sich allmälig mit steigender Temperatur mehr und mehr entwickeln, so dass das Resultat ganz zweifellos war. Wenn nun der Dampf des Phosphorsuperchlorids farblos ist, so muss man annehmen, dass dieser Körper sich bei hoher Temperatur in vollständiger Dissociation befinde, und aus der von Cahours gegebenen Tabelle lässt sich die Spannung der Dissociation für alle diejenigen Temperaturen berechnen, bei welchen dieser seine Versuche ausgeführt hat. In diesem

Falle kann das Phosphorsuperchlorid als 4 Vol. Dampf entsprechend angesehen werden.

Folgender andere Versuch gestattet ebenfalls aus der Farbenveränderung einen Schluss auf die Constitution eines Dampfes zu ziehen. Wenn man in einem kleinen Kolben oder in einer Retorte reines und ohne Rückstand flüchtiges Quecksilberjodür erhitzt, so ändert es seine Farbe, schmilzt, verflüchtigt sich und bringt einen farblosen Dampf hervor, welcher sich zu einer braunen Flüssigkeit verdichtet. Fährt man mit dem Erhitzen fort, so treten in einem gewissen Augenblicke an den erhitzten Glaswandungen violette Dämpfe auf, welche parallel mit den Glasflächen aufwirbeln und in der Mitte wieder verschwinden; d. h. an dem wenigst warmen Orte des Raumes verbinden sich Iod und Quecksilber wieder. Bei dieser Temperatur besitzt ein Gemenge aus gleichen Vol. Iod und Luft eine sehr viel intensivere Färbung als der erhitzte Dampf des Quecksilberjodürs, worin ein Beweis liegt, dass der Körper dissociirt und nicht zersetzt ist.* Dieser Versuch ist zugleich einer der elegantesten Vorlesungsversuche. (*Comptes rendus T. 62. P. 1157. Mai 1866.*)

2. Ueber abnorme Dampfdichten von Ad. Wurtz.** Im ersten Theile dieser Untersuchungen hat der Verf. gezeigt, dass die Dampfdichte des Bromwasserstoffamylens von 185—360° allmälig abnimmt. Bei 40° oberhalb des Siedepunktes, welcher bei 110 liegt, hat der Dampf eine Dichte, welche einer Condensation von 2 Vol. entspricht und die der Verf. als normal betrachtet. Er hat die Abnahme dadurch erklärt, dass er annimmt, dass Bromhydrat zersetzt oder dissociirt wird in Bromwasserstoff und Amylen. Beide bleiben dem nicht zersetzten Bromhydrate beigemischt und verbinden sich bei Abkühlung von Neuem, um wieder Bromwasserstoffamylen zu geben.

H. St. Claire-Deville hat dagegen folgenden Einwurf erhoben, (*Centralbl. 1865. S. 604.*): „in den Wurtz'schen Versuchen nimmt die Dampfdichte des Bromwasserstoffamylens fortwährend und beträchtlich ab. Nichts berechtigt aber zu der Annahme, dass der Ausdehnungscoëfficient dieses Dampfes nicht ebenso veränderlich sei wie der Coëfficient der Kohlensäure, Essig- und Schwefelsäure."

Wurtz giebt zu, dass eine gewisse Analogie zwischen der Ausdehnung des Schwefeldampfes und des Bromwasserstoffamylendampfes existirt. Die Ausdehnung, welche beide von der Wärme erleiden, rührt gleichzeitig von einer physikalischen Ausdehnung und einer chemischen Dissociation her. In beiden Fällen spalten sich condensirtere Mole-

---

* Dies ist ein Argument zu Gunsten derjenigen Meinung, nach welcher der Salmiakdampf 8 Vol. entspricht; denn wenn der Salmiak sich bei hoher Temperatur zersetzt, was unzweifelhaft ist, so kann er sich bei 350°, von welcher Temperatur ab bis zu 1040° die Versuche constant 8 Vol. ergaben, nur erst in einem sehr geringen Verhältnisse zersetzen, da diese Temperatur nur um wenige Grade höher als der Siedepunkt liegt. In keinem Falle kann man den Salmiak mit dem Bromwasserstoffamylen vergleichen, denn für dieses existirt in der Nähe des Siedepunktes ein Temperaturintervall von 40°, während dessen seine Dichte immer 4 Vol. entspricht.

** Fortsetzung von *Centralblatt 1865 S. 602.*

küle in einfachere. Der Schwefel, die Atomgruppe S_6, welche bei 500° 2 Vol. entspricht, spaltet sich in 3 Gruppen S_2, deren jede bei 1000° ebenfalls 2 Vol. entspricht. Das Bromhydrat des Amylens C_5H_{10}, HBr spaltet sich in 2 Moleküle, welche ihrerseits wieder 2 Vol. entsprechen. Ferner bemerkt der Verf., dass diese Arbeit der Dissociation für das Bromwasserstoffamylen erst 75° oberhalb des Siedepunktes beginnt, was eine Verschiedenheit zwischen dessen Dampf und dem der Essigsäure constatirt. Die Dichte des Bromwasserstoffamylendampfes variirt von 30—75° oberhalb des Siedepunktes, also innerhalb eines Temperaturintervalls von 45°, kaum (von 5,37 bis 5,12). Aber von 185 bis 236°, also innerhalb eines Intervalls von 51°, sinkt diese Dichte von 5,12 bis 3,83. Das Chlorwasserstoffamylen, welches bei 90° siedet, besitzt eine constante Dampfdichte und einen unveränderlichen Ausdehnungscoëfficienten für ein Temperaturintervall von fast 100°, nämlich:

Dichte bei 100° 3,66
- - 193° 3,58

Diese Dichte entspricht einer Condensation auf 2 Vol. Wenn nun bei 360° die Dichte (auf 0 reducirt), wie der Verf. gezeigt hat, auf die Hälfte sinkt, so kann dies nur einer wirklichen Zersetzung zugeschrieben werden, was übrigens auch durch einen Rückstand von Chlorwasserstoffgas bestätigt wird. Die Affinität des Chlorwasserstoffes zum Amylen ist weniger gross als die des Bromwasserstoffes und die dissociirten Bestandtheile verbinden sich beim Abkühlen nicht vollständig wieder.

Iodwasserstoffamylen, welches bei 130° siedet, hat eine Dichte, welche beträchtlich unterhalb der berechneten ist:

Temperatur	Dampfdichte	
	beobachtet	berechnet
143,0°	6,05	6,85
153,5°	5,97	
168,0°	5,88	

Der Verf. hat hieraus geschlossen, dass dieser Körper gar nicht Gasform annehmen kann, ohne eine Dissociation zu erleiden. Er nimmt an, dass der unzersetzte Dampf die Dichte 6,85 hat, welche einer Condensation auf 2 Vol. entspricht. Diese Voraussetzung stützt sich einerseits auf Analogie des Iodhydrats mit dem Chlorhydrat, andererseits auf Analogie des ersteren mit den Iodhydraten des Butylens und Propylens. De Luynes hat nämlich gefunden, dass das Butyleniodhydrat C_4H_8, HI, welches bei 118° siedet, bei 241° eine Dichte von 6,57 besitzt, die man als normal annehmen kann, weil sie einer Condensation auf 2 Vol. entspricht. Ferner hat der Verf. selbst Propyleniodhydrat C_3H_6, HI durch Erhitzen von Propylengas mit reiner Iodwasserstoffsäure dargestellt. Dieser Körper siedet bei 91° und seine Dampfdichte ist zwischen 115 resp. 116° = 5,97 resp. 5,88 gefunden worden. Bei 251° war sie gleich 5,91. Die Dampfdichte des Propy-

leniodhydrats, auf 0 reducirt ist also innerhalb eines Temperaturintervalls von 136° unveränderlich. Sie muss als normal angesehen werden, denn sie entspricht einer Condensation auf 2 Vol. Die Rechnung ergibt 5,88. Aus diesen Versuchen muss man zuvörderst schliessen, dass diese Körper, welche man recht gut mit dem Salmiak etc. in eine Reihe stellen kann, in Bezug auf ihre Dampfdichte einem und demselben Gesetze folgen; ferner, dass, wenn einige von ihnen in Bezug auf ihre Dampfdichte gewisse Anomalien zeigen, dies auf eine mehr oder weniger vollständige Dissociation zurückzuführen ist. Dass die dissociirten Elemente sich bei der Abkühlung wieder verbinden, kann man durch einen sehr einfachen Versuch zeigen. Man schliesse über Quecksilber, welches auf 40° erwärmt ist, gleiche Vol. Brom- oder Iodwasserstoff und Amylen ein. Mit Chlorwasserstoff geht diese Verbindung viel langsamer von Statten. Wenn es wahr ist, dass das Bromwasserstoffamylen sich oberhalb 180° dissociirt, so dürfen Bromwasserstoff und Amylen, wenn beide bei einer Temperatur über 185° zusammengebracht werden, sich nur theilweise verbindeln, während die Vereinigung zwischen dem Siedepunkte des Bromwasserstoffamylens und 180°, z. B. bei 120 oder 130°, eine vollständige sein muss. Da nun das Freiwerden von Wärme den Eintritt einer chemischen Verbindung anzeigt, so kann eine mehr oder weniger beträchtliche Temperaturerhöhung des Gasgemenges im Augenblicke der Verbindung bis zu einem gewissen Grade als Maass gelten, indem eine vollständige Verbindung eine grössere Temperaturerhöhung geben muss, als eine partielle. Auf Grund dieser Betrachtung hat der Verf. folgende Versuche ausgeführt. Bromwasserstoffgas und Amylendampf, welche vorher auf eine bestimmte Temperatur erhitzt worden waren, wurden in einem Gefässe von derselben Temperatur mit einander gemischt. Der Apparat, dessen er sich dazu bediente, war dem von Deville früher angewendeten ähnlich. (Vergl. *Centralbl. 1865. S. 310.*) Die Temperaturerhöhung wurde durch ein Quecksilberthermometer gemessen, welches sehr genau in halbe Grade getheilt und dessen Reservoir im Verhältnisse zur Masse der Gase nicht zu gross war. Die erste Versuchsreihe wurde bei Temperaturen zwischen 120° und 130°, die zweite zwischen 215 und 225° ausgeführt. Im ersten Falle schwankte die Temperaturerhöhung zwischen 1,5 und 6°, gewöhnlich zwischen 4 und 5°. Im zweiten Falle wurde eine Temperaturschwankung von nur 0 bis 1,05°, gewöhnlich 0,5° beobachtet. Diese Resultate deuten allerdings darauf hin, dass bei 228 eine weniger vollständige Verbindung der Gase stattgefunden hat als bei 130°. (*Comptes rendus T. 62. P. 1182. Mai 1866.*)

Kleine Mittheilungen.

Zur Nachweisung der Alkaloide, von Rud. Wagner. Handelt es sich um die Prüfung einer extractreichen Flüssigkeit auf Alkaloide (Strychnin, Brucin, Morphin, Codein, Cinchonin, Chinin etc.), so empfiehlt der Verf. folgenden Weg zur Abscheidung, resp. zum Nachweise der Base: Die Flüssigkeit (es sei als Beispiel ein dextrinreiches Bier angenommen, welches mit 0,002 bis 0,004 Grm. Strych

versetzt worden war) wird in der Menge von 0,5 bis 1 Liter mit der doppelten Gewichtsmenge Wasser verdünnt und mit etwa 5 C.-C. einer Lösung von Iod in Iodkalium (12,7 Grm. Iod im Liter) versetzt. Nachdem die Flüssigkeit sich geklärt, wird die klare Flüssigkeit von dem Absatze (dessen Bildung durch Ansäuern der Flüssigkeit mit Schwefelsäure befördert werden kann) abgegossen und der Niederschlag mit einer verdünnten Lösung von Natriumdithonit aufgenommen und die Flüssigkeit filtrirt. Aus dem Filtrate wird von Neuem durch überschüssige Iodlösung ein Niederschlag bewirkt, der durch Decantiren oder Abfiltriren von der Flüssigkeit getrennt und mit einem Ueberschusse von wässriger schwefliger Säure aufgenommen wird. Die Flüssigkeit wird durch vorsichtiges Abdampfen von der Iodwasserstoffsäure und schwefligen Säure befreit und zugleich eingeengt. Sie enthält die Base als Sulphat und zwar frei von anderen organischen Stoffen, welche die Reinheit und Schärfe der Reaction beeinträchtigen könnten.

Selbstverständlich kann vorstehender Weg auch zur Darstellung der meisten nicht flüchtigen organischen Basen eingeschlagen werden, mit der Modification, dass das zur Fällung der Alkaloide verwendete Iod zuletzt als Iodkalium auftritt und als solches verwerthet wird. *(Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 97. P. 510.)*

Ueber die Zusammensetzung des Wiserins, von Dr. V. Wartha. Der Wiserin hat ein spec. Gew. von 4,643, Härte = 5,0—5,5. Er ist vor dem Löthrohre unschmelzbar, schwer löslich in Phosphorsalz, und vollkommen auflöslich in Salz- oder Schwefelsäure. Die quantitative Untersuchung ergab: 48,33 Yttererde, 35,08 Phosphorsäure und 6,59 beigemengten Eisenglanz mit Spuren von Titansäure. Berechnet man den Yttererde- und Phosphorsäuregehalt auf 100 (YO = 38,85), so erhält man 62,49 YO und 37,51 PO_5, welche Zahlen fast genau der Formel $3\,YO,PO_5$ entsprechen. (Ber. 62,14 YO, 37,86 PO_5.) Der Wiserin ist hiernach keine selbständige Mineralspecies, sondern identisch mit dem von Berzelius analysirten *Xenotim* oder *Ytterspath*. *(Poggend. Ann. Bd. 128. S. 166. Juni 1866.)*

Ueber das krystallisirte Schwefelnatrium, von C. Rammelsberg. Grosse, durchsichtige, schwach röthlich gefärbte Krystalle dieser Verbindungen erwiesen sich als viergliedrige Combinationen eines Quadratoktaëders mit einem quadratischen Prisma gleicher Ordnung, welches vorherrscht, zu denen selten das zweite schärfere als Abstumpfung der Ecken hinzutritt. Die Krystalle haben die Zusammensetzung $Na_2S + 9$ aq. *(Poggend. Ann. Bd. 128. S. 172. Juni 1866.)*

Ueber eine natürliche Verbindung von Zinkoxyd, Ammoniumoxyd und Wasser, von Malaguti. Beim Auswässern einer Abtrittsgrube bemerkten die Arbeiter auf einem Ziegelsteine des Gemäuers viele glänzende Spitzen. Der Ziegelstein hatte, da er gänzlich mit Schwefeleisen imprägnirt war, ein schwarzes Ansehen. Eine seiner Flächen war mit gelblichweissen, nicht zu grossen, leicht abbröckelnden Krystallen besetzt, welche gerade rhombische Prismen bildeten. Beim Erhitzen im Röhrchen entwickeln sie Wasser und Ammoniak und hinterlassen Zinkoxyd. Die Analyse ergab:

				berechnet
Zinkoxyd	48,00	= 1 ZnO =	32,60	47,87
Ammoniak	12,55	= $^1/_2NH_3$ =	8,50	12,62
Wasser	39,45	= 3 HO =	27,00	39,51
	100,00			100,00

Die Formel dieser Verbindung, welche der Verf. trotz mancherlei Versuche künstlich darzustellen nicht im Stande war, würde demnach

$$2\,ZnO,NH_3,6\,HO$$

sein. *(Compt. rend. T. 62. p. 413. Févr. 1866.)*

Ueber das Verhalten des Siliciums beim Frischen des Roheisens, v. Dr. List. Nach den neuerdings mehrfach veröffentlichten chemischen Untersuchungen wird beim Frischen das Silicium, insofern dasselbe im Roheisen 3 p. c. nicht übersteigt, schon zu Anfang des Processes beim Einschmelzen des Roheisens vollständig ausgeschieden, sowie dies auch beim Feinen des Roheisens der Fall

ist. Während der ganzen ersten Periode des Frischens und des Einschmelzens kann eine chemische Wirkung nur auf die Oberfläche der Roheisenmasse, welche aus der flüssigen Schlacke herausragt, stattfinden, und zwar oxydiren sich zunächst die Stoffe, welche bei der betr. Temperatur zum Sauerstoffe die grösste Verwandtschaft haben. Von allen im Roheisen vorhandenen Substanzen (Eisen, Mangan, Kohlenstoff, Silicium etc.) zeigt nun Silicium das grösste Vereinigungsstreben zum Sauerstoffe, übertrifft jedenfalls den Kohlenstoff, denn beim Glühen mit kohlensauren Alkalien reducirt Silicium unter Abscheidung von Kohle und Bildung von kieselsaurem Alkali die Kohlensäure. Durch prädisponirende Verwandtschaft des beim Einschmelzen des Roheisens im Puddelofen gleichzeitig entstehenden Eisenoxyduls wird die Oxydation des Siliciums befördert, indem sich kieselsaures Eisenoxydul bildet. Gleichzeitig verwandelt sich der Graphit in chemisch gebundenen Kohlenstoff und verdrängt also das Silicium wieder aus der Verbindung, welche es im Hohofen einging, als es den chemisch gebundenen Kohlenstoff in der hohen Temperatur der Schmelzzone als Graphit daraus abschied. Das so in statu nascenti freiwerdende Silicium ist zur Aufnahme von Sauerstoff besonders empfänglich. Da wahrscheinlich das Mangan im Roheisen als Siliciummangan vorhanden ist, so scheidet sich mit dem Silicium gleichzeitig das Mangan aus, was durch Analysen betätigt ist. Dieses Verhalten erklärt die Vorzüglichkeit eines manganhaltigen Roheisens zur Stahlbereitung, indem dasselbe nicht nur eine leichtflüssige, sondern auch eine an Kieselsäure reiche, also weniggarende Schlacke erzeugt. Es bedingt jedoch ein Mangangehalt die leichte Abscheidbarkeit des Siliciums nicht, da sie auch bei fast manganfreiem Roheisen, den Analysen zufolge, stattfindet; auch wird das Silicium nicht um so vollständiger ausgeschieden, je grösser der Mangangehalt ist.

Sonach bilden sich beim Einschmelzen des Roheisens kieselsaures Eisen- und Manganoxydul, fliessen von den Roheisenstücken in die Schlacke hinab, und die entblössten Eisentheile erleiden so lange dieselbe Veränderung, als noch Roheisen aus der Schlacke hervorragt. Dieselbe Veränderung wie das hervorragende Eisen, erleiden auch die in die Schlacke eintauchenden Theile, indem der Sauerstoff der Schlacken zur Wirkung kommt. Dadurch nun, dass Silicium, Mangan und Eisen aus dem Roheisen in die Schlacke übergehen, aber Kohlenstoff nicht oxydirt wird, reichert sich letzterer im Roheisen an. Auch wird die Schlacke während des Einschmelzens nicht basischer, wie bereits von List und Drassdo nachgewiesen ist, und wie nachstehende neue Analysen von List zeigen:

	1.	2.	3.	4.	5.
Eisenoxyd	13,47	7,78	6,03	9,00	9,37
Eisenoxydul	52,21	57,18	59,85	59,28	57,57
Manganoxydul	8,95	12,61	12,10	11,54	11,06
Manganoxyd	1,32	—	—	—	2,04
Phosphorsäure	3,73	—	—	—	3,48
Kieselsäure	17,62	17,77	16,90	17,69	16,40
Eisen im Ganzen	50,04	49,91	50,77	52,41	51,33.

1. Probe genommen vor dem Einsetzen des Roheisens, 2. nach dem Einschmelzen, 3. während des stärksten Aufkochens, 4. beim Beginn des Luppenmachens, 5. nachdem der Ofen einige Zeit leer gestanden hatte.

Der Siliciumgehalt kann im Roheisen bis zu 3 p. c. betragen, ohne beim Verfrischen desselben unter sonst normalen Verhältnissen störend zu wirken. Es möchte sich jedoch durch analytische Beweise nicht begründen lassen, dass, wie Lohage behauptet, ein mässiger Siliciumgehalt (2 p. c.) für das Gelingen der Puddelarbeit nothwendig ist, dagegen kann als erwiesen betrachtet werden, dass ein mehr als 3 p. c. Silicium enthaltendes Roheisen ein minder gutes Stabeisen liefert, wobei jedoch unentschieden bleibt, ob der zu hohe Siliciumgehalt oder der gewöhnlich gleichzeitig geringe Gehalt an Kohlenstoff Schuld ist. *(Zeitschrift des Vereins deutsch. Ingen. Bd. 9, S. 380.)*

Nachweisung von Antimon durch die Löthrohrprobe, von E. J. Schapmann. Die Probe wird in einem beiderseitig offenen Glasröhrchen geglüht, die Stelle an welcher sich das weisse Sublimat angesetzt hat, mit der Feile abgeschnitten und in einem Probirgläschen in wässriger Weinsäurelösung vorsichtig erhitzt, wodurch

sich wenigstens ein Theil des Sublimats löst. Dann schmilzt man eine geringe Menge zweifachschwefelsauren Kalis mit etwas Borax gemengt auf Holzkohle in der Reductionsflamme, löst die Hepar von der Kohle, bringt dieselbe in ein Porcellanschälchen und benetzt sie mit einigen Tropfen der weinsauren Lösung des Sublimats. Die Entstehung eines orangefarbenen Niederschlages ist ein Beweis für die Anwesenheit von Antimon. Arsen würde sich ebenso verhalten, doch ist der Niederschlag durch seine hellgelbe Farbe sofort vom Antimonniederschlage zu unterscheiden. *(Polytechn. Journ. Bd. 179. S. 244.)*

Prüfung des basischen salpetersauren Wismuthoxydes auf Arsen, nach GLÉNARD. Man erhitzt eine Messerspitze voll Wismuthoxyd bis zur Verjagung der Salpetersäure, setzt ein Stückchen essigsaures Kali oder Natron hinzu und erhitzt mässig. Bei einem Arsengehalte entwickelt sich der charakteristische Kakodylgeruch. *(Hager's pharm. Centralhalle 1865. S. 129.)*

Neue Untersuchungen über das Gift des Nerium Oleander, von Prof. E. PELIKAN. ORFILA hat schon in seinem *Traité de Toxicologie, 5. édition P. 577* Beobachtungen und Thatsachen über die Wirkungen des wässerigen Extractes der Blätter von Nerium Oleander mitgetheilt. Der Verf. hat sich nun durch neue Versuche mit Fröschen überzeugt, dass das Giftige, specifisch auf das Herz Wirkende das gelbe, scharfe im Nerium Oleander enthaltene Harz ist. Die Versuche mit dieser Substanz haben dem Verf. folgende Resultate gegeben: 1. Am Anfang des Versuches beschleunigen sich die Herzschläge, 2. nach einigen Minuten vermindern sich die Herzschläge; 3. bei dieser Verminderung werden die Herzschläge unregelmässig, wie peristaltisch, und hierauf hören sie ganz auf, 4. der Herzventrikel ist dann schon vollkomen still und blutleer; die Vorkammern fahren fort noch eine gewisse Zeitlang sich zusammenzuziehen, bevor sie ihrerseits stillstehen; 5. während das Herz gelähmt, bewegungslos ist, behalten die Frösche ihr ganzes Vermögen der freiwilligen Bewegung noch mehr oder minder lange, je nach der individuellen Reizbarkeit des Thieres. — Die Wirkung des alkoholisch-wässerigen Extractes zeigt einige Verschiedenheit, welche nichts destoweniger hindert, dieses Extract zu den Herzgiften zu zählen. *(Gaz. méd. de Paris 1866 Nro. 6, Buchner's Neues Repert. Bd. 15. S. 121.)*

Erasin, ein Ersatzmittel für Benzin. In Californien hat man jetzt Bäume von einer neuen Species der Kiefer entdeckt, die anstatt des gewöhnlichen Terpentinöls durch Destillation des gewonnenen Saftes eine Flüssigkeit ergeben, welche den Wohlgeruch der Citronen besitzt und frei von aller theerigen Substanz ist. Das sp. Gew. der Flüssigkeit ist 0,6; sie löst alle animalischen und vegetabilischen Oele und hinterlässt beim Verdunsten auf weissem Papier keine Flecken, noch wirkt sie auf die in der Färberei benutzten Farben und ist daher ein ausgezeichnetes Ersatzmittel für Benzin, ohne dass sie mit dem unangenehmen Geruche desselben verbunden ist; auch ist sie viel billiger als Benzin. Sie verdampft schnell und brennt gut, ist aber ausgiebiger als Kohlentheeröl. *(Polyt. Centralbl. 1865. S. 1519. Nov.)*

Verwerthung der Rückstände von der Chlorkalk- und Sodafabrication, von E. KOPP. Die flüssigen sauren Rückstände von der Chlorkalkfabrication werden geklärt und mit den Rückständen von der Darstellung der rohen Soda versetzt, bis das freie Chlor gebunden, und das Eisen- und Manganchlorid in Chlorür verwandelt ist. Der dabei abgeschiedene Schwefel wird gesammelt, und der sich dabei entwickelnde Schwefelwasserstoff in Eisenoxydhydrat geleitet. Die entchlorte, aber immer noch saure Flüssigkeit wird in besonderen Apparaten mit den Sodarückständen vollkommen gesättigt. Das dabei sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas wird so verbrannt, dass es sich entweder zu Wasser und freiem Schwefel, oder zu Wasser und schwefliger Säure umsetzt.

PELOUZE und KOPP gaben hierzu Bemerkungen. *(Compt. rend. T. 61. p. 560. 1865.)*

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 38. Neue Folge. 11. Jahrg. 22. August 1866.

Inhalt. Ueber einige salpetrigsaure Nickel- und Kobaltverbindungen, von O. L. Erdmann. — Ueber die Basicität der Weinsäure, von Dr. K. Frisch. — Colorimetrische Bestimmung von Kobalt und Nickel, von Dr. Cl. Winkler. — Bestimmung des Silberoxyds als metallisches Silber, von Dr. A. Classen. — Vorkommen von Indium im Ofenrauch der Zinkröstöfen, von Prof. Böttger. — Ueber das Kreosot, von Dr. A. E. Hoffmann und E. v. Gorup-Besanez. — Zersetzung des Iodbleis durch Licht, von Dr. Werner Schmid. — Ueber den Klipsteinit, ein neues Mangansilicat, von Prof. Dr. F. v. Kobell. — Ueber das in Wasser lösliche Anilinblau, von Dr. Jacobsen. — Analyse des Felsens der neu entstandenen Insel Santorin, von A. Terreil. — Ueber die krystallisirte Chromsäure, von C. Rammelsberg.

Ueber einige salpetrigsaure Nickel- und Kobaltverbindungen,

von O. L. Erdmann.

Beim Vermischen von Nickelchlorid oder besser von essigsaurem Nickeloxydul mit salpetrigsaurem Kali bildet sich ein Salz von der Zusammensetzung $2KO,NO_3 + NiONO_3 + HO = \left.\begin{matrix}NiO\\KO\\KO\end{matrix}\right\} 3NO_3 + HO.$

Dieses Salz ist ziemlich leicht mit grüner Farbe löslich und krystallisirt in bräunlichen Oktaëdern. Kobaltlösungen geben bekanntlich mit salpetrigsaurem Kali einen gelben Niederschlag, aber dieses verschiedene Verhalten kann man bei Gegenwart von alkalischen Erden nicht zur Trennung beider Metalle benutzen. Nach einer Beobachtung von Dr. Künzel, von welcher derselbe dem Verf. Mittheilung machte, geben völlig kobaltfreie Nickellösungen, welche Chlorcalcium enthalten, mit überschüssigem salpetrigsauren Kali einen gelben in Wasser schwer löslichen Niederschlag, welcher der gelben Kobaltverbindung sehr ähnlich ist. Selbst ein sehr geringer Kalkgehalt lässt sich auf diese Weise erkennen und es ist deshalb salpetrigsaures Nickeloxydul-Kali ein empfindliches Reagens auf Kalk und mit Vortheil als solches anwend-

bar, wo der Kalk neben Nickel vorkommt, welcher ebenso wie jener von Kleesäure gefällt wird. Der Niederschlag entsteht aber immer erst nach längerem Stehen der Flüssigkeit.

Der Verf. hat das Verhalten der Nickel- und Kobaltsalze gegen die alkalischen Erden genauer untersucht.

Salpetrigsaurer Nickeloxydul-Kali-Kalk, $NiO,CaO,KO\}3NO_3$ entsteht beim Vermischen einer kalkkaltigen Nickellösung mit überschüssigem salpetrigsauren Kali oder beim Zusammenbringen einer Lösung von salpetrigsaurem Nickeloxydul-Kali mit Chlorcalcium. Freie Essigsäure, wenn sie nicht in sehr grossem Ueberschusse vorhanden ist, verhindert die Bildung des Niederschlages nicht. Derselbe ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, in heissem, besonders siedendem, löst er sich ziemlich reichlich mit grüner Farbe. Indessen wird immer ein Theil der Verbindung beim Erhitzen mit Wasser unter Bildung von Stickoxyd und Ausscheidung eines grünen, salpetrige Säure enthaltenden Niederschlages, der wesentlich Nickeloxydulhydrat oder eine sehr basische Verbindung von Nickeloxydul mit salpetriger Säure und Wasser ist, zersetzt.

Salpetrigsaurer Nickeloxydul-Kali-Baryt. $NiO,BaO,KO\}3NO_3$ entsteht durch Vermischen einer mit Chlorbarium versetzten Lösung von Nickelchlorür mit überschüssigem salpetrigsauren Kali als branngelber, krystallinischer Niederschlag; in kaltem Wasser wenig, in heissem löslich und daraus in mikroskopischen Würfeln mit Oktaëderflächen sich abscheidend. (Schon von Lang analysirt.)

Salpetrigsaurer Nickeloxydul-Kali-Strontian, $NiO,SrO,KO\}3NO_3$ entsteht wie das Barytsalz als röthlich gelber krystallinischer Niederschlag, verhält sich gegen Wasser wie das Barytsalz.

Das Kobaltoxydul giebt analog zusammengesetzte, dunkelgrün gefärbte krystallinische Verbindungen, durch Vermischen von Kobaltchlorür in concentrirter Lösung mit Chlorcalcium und überschüssigem salpetrigsauren Kali:

Salpetrigsaurer Kobaltoxydul-Kali-Kalk, $CoO,CaO,KO\}3NO_3$; und die entsprechenden: *salpetrigsaurer Kobaltoxydul-Kali-Baryt*, $CoO,BaO,KO\}3NO_3$, *salpetrigsaurer Kobaltoxydul-Kali-Strontian*, $CoO,SrO,KO\}3NO_3$.

Salpetrigsaures Diamin-Nickeloxydul, $NiO2NH_3 + NO_3$. Vermischt man neutrale Lösungen von essigsaurem Nickeloxydul und salpetrigsaurem Ammoniak, so erhält man eine grüne Flüssigkeit, die sich bald, besonders bei Einwirkung der gelindesten Wärme, unter Abscheidung eines grünen Niederschlages zersetzt. Versetzt man dieselbe aber sofort mit einer grossen Menge von absolutem Alkohol, so bleibt die Flüssigkeit klar und zersetzt sich nicht. Nach längerem Stehen in der Kälte setzt sie kleine kirschrothe glänzende Krystalle ab. Dieselben Krystalle erhält man auch aus einer ammoniakalischen Lösung bei reichlichem Zusatze von absolutem Alkohol, es schien sogar, als ob ein Ammoniaküberschuss, welcher das Nickeloxydul gelöst erhält, der Bildung der Krystalle günstig sei. Die Mutterlauge, aus welcher die Krystalle sich abgeschieden haben, entwickelt beim Abdampfen im

Vacuum über Schwefelsäure Aldehydgeruch ohne neue Krystalle zu liefern. Die Lösung trübt sich dann beim Erhitzen nicht mehr. Die rothen Krystalle scheinen monoklinoëdrisch zu sein, sie lösen sich in kaltem Wasser mit grüner Farbe, sehr bald aber trübt sich die Lösung durch einen hellgrünen Absatz, dasselbe geschieht augenblicklich beim Erwärmen. Selbst an feuchter Luft zersetzt sich die Verbindung, besonders zerrieben, wobei die Krystalle ein rosenrothes Pulver geben, unter allmähliger Grünfärbung und Entwickelung von Ammoniak. In Alkohol sind sie vollkommen unlöslich. Um das Salz umzukrystallisiren, was aber nicht immer gut gelingt, löst man es in Ammoniakflüssigkeit auf und setzt Alkohol hinzu, dessen Menge man allmählig vermehrt. Bisweilen erfolgt dabei ein bläulicher krystallinischer Niederschlag, der sich aber bei längerem Stehen in die rothen Krystalle verwandelt. Auf 100° erhitzt beginnt die Verbindung sich zu zersetzen, sie bläht sich unter Grünfärbung auf und entwickelt Ammoniak. Stärker erhitzt entzündet sich die Masse und verglimmt ruhig unter Zurücklassung von Nickeloxydul. Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz ergab obige Formel.

Sogenanntes *salpetrigsaures Kobaltoxydkali* (*Fischer's gelbes Salz.*) — Es existiren zwei verschiedene, wenn auch im Aeusseren ähnliche Verbindungen, welche unter diesem Namen zusammengefasst worden sind. Beim Vermischen von Kobaltsalz mit überschüssigem salpetrigsaurem Kali erhält man verschiedene Producte, je nachdem die Kobaltlösung sauer oder neutral ist:

a) Aus *neutraler Lösung* setzt sich ein gelbes krystallinisches Pulver ab. Die Bildung desselben entsteht sowohl an der Luft, wie auch in einer Atmosphäre von reiner Kohlensäure, so dass eine Sauerstoffabsorption dabei nicht stattfindet. Die Flüssigkeit, aus welcher es sich absetzt, bleibt immer dunkelgrün gefärbt, sie scheidet aber noch nach Wochen gelbes Pulver aus. In kaltem Wasser ist das Salz unlöslich, dagegen löslich in siedendem mit rother Farbe. In der Lösung ist dann Oxydul enthalten. Beim Abdampfen gibt sie viel gelbes Pulver. In essigsaurem Kali löst sich das Salz, obwohl nicht reichlich, mit violetter Farbe. Auf die Löslichkeit hat der Grad der Vertheilung den grössten Einfluss, das Salz von einzelnen Bereitungen löst sich weit leichter als das von anderen. Eine Kobaltchlorürlösung, welche mit viel essigsaurem Kali vermischt ist, gibt beim Vermischen mit salpetrigsaurem Kali eine violette Flüssigkeit, die sich erst nach langem Stehen trübt und gelbes Salz absetzt. Die Analyse ergab Zahlen, welche am nächsten der Formel $\left.\begin{matrix}3\,CoO\\3\,KO\end{matrix}\right\}6\,NO_3 + HO$ oder $3\,CoO3\,NO_3 + 3\,KO3\,NO_3 + HO$ entsprechen.

b) Aus (*essig-*)*saurer Lösung* erfolgt der Absatz des gelben Niederschlages schneller als aus neutraler; auch ist derselbe in der Regel heller von Farbe. Ist der Zusatz von Essigsäure nicht sehr bedeutend gewesen, so zeigt sich die interessante Erscheinung, dass das Anfangs stark sauer reagirende Gemisch nach einiger Zeit in dem Maasse, als der Absatz des gelben Salzes erfolgt, neutral wird, ja sogar e

eine schwach alkalische Reaction zeigt; dabei bleibt die Flüssigkeit braungelb gefärbt und setzt allmählig immermehr des gelben Niederschlages ab, der natürlich nunmehr von gleicher Beschaffenheit wie der aus neutraler Lösung sich bildende ist. Es scheint, dass das, was man bisher als Fischer'sches Salz bezeichnet hat, in vielen Fällen ein Gemenge der zwei Verbindungen gewesen ist, von denen die eine sich aus neutraler, die andere aus saurer Lösung bildet. Setzt man aber dem Gemische der Kobaltlösung mit dem salpetrigsauren Kali gleich Anfangs einen so grossen Ueberschuss von Essigsäure zu, dass sich salpetrige Säure entwickelt, oder filtrirt man die neutrale Lösung, aus welcher sich schon etwas von der unter a) beschriebenen Verbindung abgesetzt hat, sofort in Essigsäure, so erhält man sogleich ein Product, welches von dem aus neutraler Lösung sich bildenden wesentlich verschieden ist. Die Flüssigkeit wird bei genügendem Ueberschusse von salpetrigsaurem Kali völlig farblos und zeigt sich kobaltfrei. Unter dem Mikroskope betrachtet, besteht das Salz aus farnkrautähnlichen, zu vier- und sechsstrahligen Sternen gruppirten Blättchen, die sich bisweilen deutlich neben den Würfelchen des Salzes aus neutraler Lösung erkennen lassen. In essigsaurem Kali löst sich die Verbindung nicht auf. Gegen Wasser verhält sie sich wie die vorhergehende Verbindung, die siedend bereitete Lösung gibt beim Eindampfen dem Anscheine nach das ursprüngliche Product wieder. Die Analyse ergab Zahlen, welche zur Aufstellung der empirischen Formeln $2\,CoO,3\,KO,6\,NO_3\,3\,HO$ oder $Co_2O_3,3\,KO,6\,NO_3,3\,HO$ verwendet wurden. Man kann sich die Elemente indess auch auf folgende Weise gruppirt denken:

$$Co_2O_3\,2\,NO_2 + NO_5 + 3\,KO,3\,NO_3 + 3\,HO$$

Eine dem *Fischer'schen Salze entsprechende Ammoniumoxydverbindung* erhält man, wenn man salpetrigsaures Ammoniak im Ueberschuss zu einer durch Essigsäure angesäuerten Lösung von Kobaltchlorür bringt. Dieselbe bildet mikroskopische Würfelchen von der Formel

$$Co_2O_3\,2\,NO_2 + NO_5 + 3\,NH_4O,3\,NO_3.$$

Salpetrigsaures Diamin-Kobaltoxyd mit salpetrigsaurem Kali. — Wird eine Lösung von Kobaltchlorür mit viel Salmiak und dann mit einem Ueberschusse von salpetrigsaurem Kali versetzt, so scheidet sich zuerst, besonders in gelinder Wärme, in reichlicher Menge eine gelbe Verbindung, oft in glimmerartig glänzenden Schüppchen von mehr oder weniger reingelber oder grünlichgelber Farbe ab, während die Flüssigkeit stark sauer wird und salpetrige Säure entwickelt. Die gelbe Verbindung ist in siedendem Wasser mit röthlicher Farbe löslich, in kaltem aber unlöslich. Später setzt die Flüssigkeit braungelbe Krystalle ab, die sich in Wasser lösen, so dass die gelbe Verbindung durch Waschen mit Wasser gereinigt werden kann. Diese Schuppen haben keine constante Zusammensetzung, sie enthalten kleine, aber wechselnde Mengen von Ammoniak, ausserdem die Bestandtheile des Fischer'schen Salzes. Eine Reinigung durch Umkrystallisiren gelingt nicht. Die braunen Krystalle, welche sich später aus der Flüssigkeit absetzen, lassen sich leicht durch Umkrystallisiren reinigen. Sie bilden

glasglänzende, braungelbe Prismen, die sich in Wasser mit dunkelgelber Farbe lösen. Die Lösung gibt weder mit Kali noch mit kohlensaurem Ammoniak Niederschläge. Sehr eigenthümlich ist das Verhalten dieser Krystalle beim Erhitzen, indem sie dabei in der Regel z. B. in einer offenen Platinschale Ammoniak, beim Erhitzen in einer engen Röhre aber salpetrige Säure entwickeln.

Die Formel des Salzes ist $Co_2O_3 2NH_3,NO_3 + KO,NO_3$. Das Kali lässt sich durch andere Basen ersetzen. So stellt der Verf. durch Vermischen der Lösung dieses Salzes mit salpetrigsaurem Silberoxyd die entsprechende Verbindung $Co_2O_3 2NH_3,NO_3 + AgO,NO_3$ dar, welche als gelbe krystallinische Fällung sich abscheidet.

Salpetrigsaures Diamin-Kobaltoxyd mit salpetrigsaurem Ammoniumoxyd. — Wird eine neutrale Lösung von Kobaltchlorür mit ebenfalls neutralem salpetrigsauren Ammoniak versetzt, so tritt keine Trübung ein und erst beim freiwilligen Verdunsten der Mischung an der Luft krystallisirt eine Verbindung, welche den beiden vorbeschriebenen entsprechend ist, aber im zweiten Gliede Ammoniumoxyd enthält. Ist die Lösung etwas sauer, so trübt sie sich zuerst und setzt mehr oder weniger von der ammoniakhaltigen, dem Fischer'schen Salze entsprechenden Verbindung ab, später erschienen braune Krystalle, welche denen des Kalisalzes im Aeusseren vollkommen ähnlich sind. Die Lösung gibt mit Kali in der Kälte Ammoniak, aber keine Fällung, beim Erhitzen tritt braune Fällung ein. Mit salpetersaurem Silberoxyd gibt sie denselben gelben Niederschlag wie das Kalisalz. Das Salz hat die Formel

$$Co_2O_3 2NH_3,3NO_3 + NH_4O,NO_3$$

Die Krystallform wurde von Werther untersucht und ist in der Originalabhandlung genau beschrieben.

Salpetrigsaures Triaminkobaltoxyd. — Versetzt man eine Lösung von Kobaltchlorür mit Ueberschuss einer Mischung von salpetrigsaurem Kali und Aetzammoniak, so färbt sich die Flüssigkeit an der Luft stehend von der Oberfläche aus dunkel und setzt allmählig hellbräunlich gelbe blättrige Krystalle ab, die durch Waschen mit kaltem Wasser, worin sie schwer löslich sind, von der anhängenden dicklichen Mutterlauge leicht getrennt werden können. In siedendem Wasser lösen sie sich ziemlich leicht und scheiden sich daraus beim Erkalten in Gestalt glänzender, tiefgelber flacher Nadeln oder Blättchen wieder aus. Bei längerem Erhitzen aber zersetzt sich die Lösung unter Ausscheidung von braunem Kobaltoxyd. Kohlensaures Ammoniak und Aetzkali sind ohne sichtbare Wirkungen auf die Lösung. Auch auf die feste Substanz wirkt Kali in der Kälte nicht ein. In der Siedehitze zersetzt Kali die Verbindung unter Ammoniakentwickelung und Abscheidung von braunem Oxyd. Sie enthält kein Wasser und ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $Co_2O_3 3NH_3 + 3NO_3$. (*Journ. für prakt. Chemie. Bd. 97. S. 385.*)

Ueber die Basicität der Weinsäure,

von Dr. K. Frisch.

Von den meisten Chemikern wird die Weinsäure als eine zweibasische Säure angesehen, die zwei Reihen von Salzen, neutrale und saure bildet, von denen die ersteren die Zusammensetzung $C_8H_4M_2O_{12}$ besitzen. Dieser Annahme stehen jedoch mehrere Thatsachen entgegen, welche die zweibasische Natur der Weinsäure zweifelhaft machen und dieselbe als eine vierbasische Säure erscheinen lassen, indem einige Metalloxyde im Stande sind, vier Aeq. Wasserstoff in der Weinsäure zu vertreten.

Liebig und Dumas zeigten zuerst an Brechweinstein, dass derselbe bei 100° 2,1 p. c. HO, bei 200—220 aber 7,6—7,7 p. c. HO verliert. Sie schrieben das Salz nach der Radicaltheorie $SbO_3,KO,C_8H_2O_8$. Gerhardt und Laurent betrachten dasselbe als die dem Weinsäureanhydrid isomere Tartrelsäure, in welcher 1 At. Wasser durch Kali, das andere durch Antimonoxyd vertreten ist.

Berzelius nahm diese Verbindung als Doppelsalz einer neuen Säure an, welche 2 Aeq. Wasser weniger enthielte, als die Weinsäure und gab diesem die Formel SbO_3, C_4HO_4 + KO, C_4HO_4; doch gelang es Berzelius nicht, diese Säure zu isoliren.

Von den weinsauren Doppelsalzen ist das von Schwarzenberg zuerst dargestellte weinsaure Wismuthoxydkali von höchstem Interesse, weil dasselbe, bei 100° getrocknet, eine den bei 200° getrockneten Brechweinsteinen analoge Zusammensetzung besitzt. Behufs der Darstellung kochte der Verf. frischgefälltes Wismuthoxyd mit Weinstein so, dass ersteres in bedeutendem Ueberschusse vorhanden war. Das Filtrat stellte eine farblose Flüssigkeit dar, welche durch Mineralsäuren weiss gefällt und durch Alkohol vollständig niedergeschlagen wurde. Wasser erzeugte Trübung. Dampfte man diese Flüssigkeit ein, so schied sich aus der concentrirten Lauge ein krystallinisches Pulver aus, welches sich mit Wasser unter Abscheidung eines weissen, sich schwer absetzenden Pulvers zersetzte. Dieses ist der *Wismuthweinstein*. Versucht man aus dem von der ersten Bereitung zurückgebliebenen Wismuthoxyd durch Kochen mit Weinstein neue Quantitäten des Salzes darzustellen, so erhält man stets verschiedene Präparate, welche immer weit mehr Weinstein enthalten, als das normale Salz. Das leichte Körnigwerden des Wismuthoxydes scheint die Bildung des Salzes zu erschweren. Das auf die oben beschriebene Weise dargestellte, bei 100° getrocknete Salz wurde analysirt. Die Analysen stimmten mit den Schwarzenberg'schen und mit dem berechneten Resultate überein und gaben für das Salz die Formel $C_8H_2BiKO_{12}$. Wie bereits oben erwähnt, zerlegt sich dieses Salz mit Wasser zu einem weissen, unlöslichen Pulver, welches sich schwer absetzte. Das Filtrat reagirte sauer, enthielt Weinsäure und Kali, aber keine Spur von Wismuth. Nachdem es so lange ausgewaschen worden, bis es nicht mehr sauer reagirte, wurde es zwischen Papier gepresst und getrocknet. Zwischen 100° und 200° verlor es 3,92 p. c. HO. Um die Zusammensetzung des Brechweinsteins

zu erklären, nehmen viele Chemiker an, dass das Antimonoxyd darin als Antimonyl (SbO_2) + O enthalten sei und dass diese Atomgruppe sich wie das Uramyl (U_2O_2) verhalte, zu dessen Annahme man durch das Verhalten des Uranoxydes zu Säuren bestimmt worden ist. Dieser Hypothese zufolge war zu erwarten, dass beide Metalloxyde sich auch ähnlich in ihren Salzen, besonders in ihrem Kali-Doppelsalze verhalten. Um dieses gegenseitige Verhalten zu ermitteln, stellte der Verf. das weinsaure Uranoxydkali dar, indem er Weinstein mit überschüssigem frischgefällten Uranoxydhydrat kochte. Das Filtrat besass eine gelbbraune Farbe und konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. Bei langem Stehen schieden sich einzelne Schuppen und Häutchen ohne krystallinisches Gefüge ab. Die Lösung wurde durch Alkohol vollständig gefällt. Das bei 100° getrocknete Salz verlor beim weiteren Trocknen bis 200° noch 5,63 p. c. HO und war noch vollständig in Wasser löslich. Das bei 200° getrocknete Salz, der Analyse unterworfen, wurde bei Luftzutritt geglüht, in verdünntem Königswasser gelöst, die Lösung eingedampft und der Rückstand in Wasserstoffgas geglüht. Alsdann wurde das anhängende Chlorkalium vollständig mit Wasser ausgezogen und das gebildete Uranoxydul zur Verwandlung in Uranoxyduloxyd nochmals im schiefstehenden Tiegel geglüht. Diese langwierige Operation war nothwendig, da Kali vom Uranoxyd fest zurückgehalten wurde. Dieses bei 200° getrocknete Salz entspricht der Formel: U_2O_3, KO, $C_8H_4O_{10}$, das Oxyd vertritt also nur 2 Aeq. basischen Wasserstoffs der Weinsäure, das Salz verhält sich demnach entsprechend seinen übrigen Verbindungen und anders als die Antimonoxyddoppelsalze.

Ausser den Doppelsalzen mit 4 Atomen Basis spricht hauptsächlich noch eine Verbindung der Weinsäure mit 4 Aeq. einer einsäurigen Basis für die Tetrabasicität derselben. Es ist dies das von Erdmann bereits vor 30 Jahren (*Journ. f. prakt. Chemie Bd. 9. S. 271*) dargestellte Bleisalz, welches 76,9—77,2 p. c. Bleioxyd enthält und dessen Formel $C_8H_4O_{10}$, 2 PbO lauten würde. Dieses Salz, welches Erdmann ursprünglich aus metaweinsaurem und später auch aus weinsaurem Bleioxyd darstellte, das er in Ammoniak löste und kochte, ist auf ähnliche Weise vor kurzer Zeit auch von Heintz dargestellt worden. Erdmann betrachtete dieses Salz als ein basisches, da auch andere Säuren, wie Citronensäure, Essigsäure etc. sich ähnlich gegen Bleioxyd in ammoniakalischer Lösung verhalten und Bleisalze von mehr Atomen Basis als die neutralen liefern, die sich nur als basische Salze betrachten lassen. Trocknet man jedoch das Erdmann'sche Salz bei einer Temperatur zwischen 150—200°, so verliert es noch 2 Aeq. Wasser und enthält 79—79,4 p. c. Bleioxyd. Dieses Bleisalz auf eine Weise darzustellen, wodurch die Entstehung eines basischen Salzes vollkommen ausgeschlossen ist, ist dem Verf. gelungen, indem er neutrales essigsaures Bleioxyd mit saurem weinsauren Kali 8—12 Stunden lang kochte. Unter Entwicklung von Essigsäure setzte es sich als ein schweres krystallinisches, rein weisses Pulver nieder, welches heftiges Stossen der siedenden Flüssigkeit verursachte. Das gut ausgewaschene Pu

war frei von Essigsäure und Kohlensäure, vollständig unlöslich in Wasser, verhielt sich ebenso gegen Essigsäure, weinsaures Ammoniak und andere Ammoniaksalze und unterscheidet sich dadurch wesentlich von dem zweibasisch weinsauren Bleioxyd. Dagegen löste es sich leicht in Kalilauge und Salpetersäure. Das Salz verlor zwischen 160—220° kein Wasser. Zwischen 150—160° getrocknet, ergab die Aequivalentenbestimmung einen Gehalt von 79,2—79,4 p. c. PbO, welches der Formel $C_8H_2Pb_4O_{12}$ entspricht, mithin sind 4 Aeq. H der Weinsäure durch Pb vertreten. Dass aber in diesem Salze Weinsäure als solche vorhanden und eine andere Säure, wie einige Chemiker dies bei den in höheren Temperaturen getrockneten Brechweinsteinen annehmen, sich nicht gebildet hatte, scheint aus folgenden Reactionen hervorzugehen. Das Bleisalz verbrannt zeigte den charakteristischen Weinsäuregeruch. In Wasser zertheilt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt, lieferte es nur Weinsäure. Um die Berührung mit Wasser zu vermeiden, vertheilte der Verf. das Salz in Alkohol und leitete Schwefelwasserstoff ein. Allein auch hier bekam er eine Säure, die die Reactionen der Weinsäure besass. Den letzten Theil, welcher von der Bereitung des vierbasisch weinsauren Bleioxyds geblieben, zerlegte er in der Kälte vorsichtig mit concentrirter Schwefelsäure, so dass eine Erwärmung möglichst vermieden wurde und Schwefelsäure nicht im Ueberschusse zugegen war.

Eine Zersetzung der organischen Säure war nicht bemerkbar. Dann zog der Verf. es mit absolutem Alkohol aus und versetzte den Auszug mit einer überschüssigen Lösung von in absolutem Alkohol gelösten Chlorcalcium. Die Flüssigkeit trübte sich sogleich, setzte aber nur sehr langsam einen weissen breiartigen Niederschlag ab, welcher auf das Filter gebracht schwer ablief und mit absolutem Alkohol so lange ausgewaschen wurde, bis das Filtrat nicht mehr auf Chlor reagirte. Der getrocknete Rückstand stellte eine zähe, gummiartige Masse dar, welche nur sehr schwer zerrieben werden konnte. Verbrannt zeigte das Salz den Geruch nach Weinsäure. Es war in kochender Weinsäure löslich, unlöslich dagegen in Chlorammonium und salpetersaurem Ammoniak. Ebenso wie dieses zeigte auch das ursprüngliche vierbasisch weinsaure Bleioxyd, in Kalilauge gelöst, die Reactionen der Weinsäure.

Bei der Darstellung des vierbasischen Bleisalzes kochte der Verf. Anfangs die Weinsteinlösung mit der essigsauren Bleioxydlösung nur kurze Zeit, das eine Mal drei, das andere Mal vier Stunden. Es resultirten zwei Bleisalze, von denen das eine 72,55 p. c. PbO, das andere 72,87 p. c. PbO enthielt. Sie unterschieden sich von dem zweibasisch weinsauren Bleioxyd durch gänzliche Unlöslichkeit in Wasser, Essigsäure und Ammoniaksalzen. Wäre es ein Gemisch zweier Salze gewesen, also in diesem Falle aus zweibasisch und vierbasisch weinsaurem Bleioxyd bestehend, so hätte sich doch wohl das zweibasische Salz in Essigsäure und Ammoniaksalzen lösen müssen. Von dem Bleisalze mit 4 Atomen Basis unterschied es sich durch mindere Schwere, welche sich durch geringeres Stossen der siedenden Flüssigkeit bemerkbar

hte. Das bei 200° getrocknete Salz entspricht der Formel $C_8H_3Pb_3O_{12}$.

Es sind in ihm also 3 Aeq. basischer Wasserstoff durch Blei vertreten. Es ist dem Verf. auch gelungen, ein vierbasisches Zinksalz darzustellen. Bei früher angestellten Versuchen, die Weinsäure durch Zink in alkalischer Lösung zu reduciren, kochte er längere Zeit Weinsäure, Zink und Kalilauge. Beim nachherigen Neutralisiren der stark kaustischen Lösung mit Salpetersäure fällte er ein Zinksalz, welches durch nochmalige Wiederauflösung in Kalilösung und nochmaliges vorsichtiges Neutralisiren mit Salpetersäure gefällt, abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet wurde. Dieses Salz war vollständig unlöslich in Wasser, Weinsäure Salmiak und salpetersaurem Ammoniak, löste sich aber leicht in Kalilauge und Mineralsäuren. Es war vollständig frei von Kohlensäure. Das bei 100° getrocknete Salz zeigte einen Procentgehalt von 56,2—56,8 p. c. Zinkoxyd, entsprechend der Formel $C_8H_2Zn_4O_{12} + HO$. Dieses letzte Aequivalent Wasser scheint ziemlich hartnäckig zurückgehalten zu werden, da das Aequivalentgewicht des Zinksalzes auch bei 200° getrocknet zwischen 56,2 bis 56,8 p. c. schwankte. Doch steht in der Reihe der weinsauren Salze dieser Fall nicht vereinzelt da, denn Versuche haben den Verf. überzeugt, dass auch bei den zweibasisch weinsauren Salzen des Baryts und Kalks ein ähnliches Zurückhalten von 1 Aeq. Wasser, welches ausserhalb der Formel steht, stattfindet. Bei stundenlangem Kochen der Weinsäure mit Zink schied sich unter Entwicklung von Wasserstoff ein weisses lockeres Pulver aus, welches in Wasser sehr schwer, leicht dagegen in Kalilauge löslich ist. Wasser löste nur Spuren. Ebenso war es auch getrocknet unlöslich in Essigsäure und Salmiak. Bei 100° getrocknet ergab es sich als zweibasisch weinsaures Zinkoxyd, denn 0,947 des Salzes gaben mit Salpetersäure befeuchtet und geglüht 0,3595 ZnO = 37,9 p. c. ZnO. Versuche, die vierbasisch weinsauren Baryt- und Kalksalze darzustellen, blieben erfolglos. Durch längeres Kochen von überschüssigem essigsauren Baryt und Kalk mit saurem weinsauren Kali erhielt der Verf. nur zweifach weinsauren Kalk und Baryt. Das Barytsalz war sehr dicht und krystallinisch. Das gleiche Resultat wurde erhalten, als der Verf. Weinsäure stark mit Ammoniak übersättigte und nun erst die Lösungen des essigsauren Baryts und Chlorcalciums, ebenfalls mit Ammoniak übersättigt, im Ueberschusse zusetzte und längere Zeit kochte. Bei Anwendung von Baryt erhielt er auf diese Weise gleich Anfangs einen Niederschlag, der beim Kochen sehr dicht und krystallinisch wurde. Das Salz war in Essigsäure unlöslich, ebenso in Chlorammonium und heisser sowohl wie kalter Weinsäurelösung. Ebenso wurde es auch von kalter Kalilauge nur sehr wenig gelöst und aus dieser Lösung durch Kochen wieder abgeschieden. Beim Verbrennen blähte es sich sehr stark auf und hinterliess den kohlensauren Baryt als lockeres weisses Pulver. Zwischen 120 und 150° verlor es kein Wasser. Es enthält 53,7 p. c. BaO und 1 Aeq. Wasser, welches ohne Zersetzung nicht vollständig aus dem Salze entfernt werden kann: $C_8H_4Ba_2O_{12}HO$. Ueber 150° zersetzt sich das Salz unter Bräunung.

Eine entsprechende Zusammensetzung hat der Verf. bei den na[ch] beiden Methoden dargestellten Salzen gefunden. Das durch stundenlan[gem]

Kochen der ammoniakalischen Lösung von Weinstein und Chlorcalcium dargestellte Salz, welchem das verdampfende Ammoniak beim Kochen immer wieder zugesetzt wurde, bildete einen dichten krystallinischen, weissen Niederschlag, der sowohl in Wasser als in concentrirter und verdünnter Essigsäure unlöslich war. In concentrirter Kalilauge löste sich das Salz leicht auf, schied sich aber beim Kochen wieder gallertartig aus. In Salmiak und salpetersaurem Ammoniak war es vollständig unlöslich. Setzte man kalte Weinsäurelösung hinzu, so bemerkte man selbst nach längerer Zeit keine Lösung, dieselbe erfolgte aber alsbald beim Erhitzen. Beim Glühen bläht sich das Salz stark auf und hinterlässt ein zartes weisses Pulver. In höherer Temperatur als 150—160° bräunte es sich wie das Barytsalz. Seine Formel ist $C_8H_4Ca_2O_{12}, HO$.

Der Aggregatzustand des Barytsalzes sowohl wie der des Kalksalzes ist durch das lange Sieden wahrscheinlich ein anderer geworden, denn beide weichen in ihren Löslichkeitsverhältnissen von den auf gewöhnlichem Wege dargestellten Salzen bedeutend ab. In Chlorammonium und salpetersaurem Ammoniak sind die von dem Verf. dargestellten Salze gar nicht löslich, die auf kaltem Wege bereiteten leicht. Ebenso verschieden verhalten sie sich gegen Essigsäure. Der weinsaure Kalk soll in kalter Weinsäurelösung löslich sein, der durch langes Kochen erhaltene ist es erst in heisser. Der weinsaure Baryt ist in kalter Kalilauge sehr leicht löslich, der durch Kochen erhaltene sehr schwer.

Versuche, welche der Verf. anstellte, um das Verhalten des Eisenoxyds gegen Weinsäure zu ermitteln, scheiterten an der leichten Reducirbarkeit des Eisenoxyds durch die Säure. Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat mit Weinsäurelösung digerirt, welche eine Temperatur von 35° nicht überstieg, liess bereits nach zwei Stunden deutlich Oxydul nachweisen. Erwärmt man die Lösung höher, so fällt unter theilweiser Reduction zu Oxydul ein Salz nieder, welches basischer Natur sein muss, denn die überstehende eisenoxyduloxydhaltige Flüssigkeit, enthielt neben wenig Eisen sehr viel freie Weinsäure, welche man durch Krystallisation trennen konnte. Das Präcipitat, wesentlich aus Eisenoxyd und Eisenoxydul bestehend, enthielt nur ganz geringe Mengen Weinsäure und zwar wahrscheinlich eine Gemenge von weinsaurem Eisenoxydul und viel Eisenoxydhydrat.

Günstigere Resultate schien das weinsaure Eisenoxyd-Kali zu versprechen, ein Doppelsalz mit 4 Aeq. Basis, also gerade wie die Brechweinsteine zusammengesetzt. Der Verf. vermuthete, dass es diesen analog zusammengesetzt sein und bei höherer Temperatur getrocknet noch 5 Aeq. Wasser verlieren würde. Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat wurde mit Weinstein und Wasser mehrere Tage bei gelinder Wärme digerirt. Verdunstet setzte die Flüssigkeit schwarzbraune Schuppen ab, die bei 100° getrocknet noch nicht zersetzt waren, denn das Salz löste sich in Wasser wieder zu einer klaren Flüssigkeit auf. Bei dieser Temperatur enthält es aber noch 2 Aeq. Wasser, welche, wenn man es in höherer Temperatur, z. B. bei 150° trocknet, allerdings entweichen,

zugleich tritt auch eine Reduction des Oxydsalzes ein, die Weinsäure wird theilweise zersetzt und Kohlensäure entwickelt.

Ebenso wenig wie beim Kalk und Baryt ist es dem Verf. auch beim Kupfer und Quecksilber gelungen, noch 2 Aeq. Wasserstoff in der Weinsäure durch das betreffende Metall zu ersetzen. Beim Quecksilber stösst man auf dieselben Schwierigkeiten wie beim Eisenoxyd, da das weinsaure Quecksilberoxyd sehr geneigt ist sich zu reduciren, besonders leicht beim Kochen der entsprechenden Lösungen. Bei Anwendung kalter Lösungen bekommt man stets das zweibasische Salz. Von der Behandlung der Quecksilberoxydsalze mit Alkalien musste der Verf. absehen; ebenso konnte er keinen günstigen Erfolg durch Anwendung von Ammoniak versprechen, denn behandelt man weinsaures Quecksilberoxyd mit weinsaurem Ammoniak und Ammoniak im Ueberschusse, so tritt Ammoniak in die Verbindung und es bildet sich weinsaures Mercurammoniumoxyd.

Das weinsaure Quecksilberoxydul zersetzt sich ebenfalls in der Hitze, indem es bereits durch kochendes Wasser schwarzgrau wird und in der Folge der Reduction Quecksilber ausscheidet.

Noch leichtere Zersetzbarkeit zeigt das Silbersalz.

Mehrere der dargestellten Salze mit einsäuriger Basis, namentlich das vierbasisch und dreibasisch weinsaure Bleioxyd und das vierbasisch weinsaure Zinkoxyd, beweisen, dass in der Weinsäure $C_8H_6O_{12}$ nicht blos zwei, sondern auch drei und vier Aeq. Wasserstoff durch Metalle vertreten werden können. (*Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 97. S. 278.*)

Colorimetrische Bestimmung von Kobalt und Nickel,

von Dr. Cl. Winkler.

Der Gedanke, Kobalt und Nickel colorimetrisch zu bestimmen, wurde von Alex. Müller, dem Entdecker der Complementär-Colorimetrie bereits vor 12 Jahren ausgesprochen, bis jetzt aber noch keiner thatsächlichen Prüfung unterworfen. Der Verf. hat sich dieser Aufgabe unterzogen und ist zu befriedigenden Resultaten gekommen.

Die Farben der Kobaltlösungen sind, wie schon Maumené gezeigt hat, denen der Nickellösungen complementär, doch nicht so, dass sich genaue Aequivalente Kobalt und Nickel im gelösten Zustande zu Weiss ergänzen (R. Wagner, *Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 97. S. 129*), sondern vielmehr in dem Verhältnisse, dass eine gemischte Lösung erst dann ungefärbt erscheint, wenn sie auf einen Gewichtstheil Kobalt drei Gewichtstheile Nickel enthält. Dies wurde colorimetrisch bewiesen. Den praktischen Beweis kann man dadurch geben, dass man 1 Vol. Kobaltlösung von bestimmtem Gehalte mit 3 Vol. Nickellösung von gleichem Gehalte bei Beobachtung gehöriger Verdünnung zusammenbringt. Man erhält dann Flüssigkeiten von einer Farbennüance, die sich nicht beschreiben lässt, welche aber weder an Roth noch an Grün, eher an Bräunlich oder Hellgrau erinnert. Diese unbestimmte Farbe

tritt noch deutlich sichtbar hervor, wenn 1 C.-C. der Flüssigkeit 5 Mgrm. CoNi enthält; bei grösserer Concentration wird sie auffallender, bei 2 Mgrm. CoNi im C.-C. ist sie kaum noch zu erkennen, während doch gleich starke Lösungen von reinem Kobalt oder reinem Nickel noch ganz intensive Roth-, resp. Grünfärbung zeigen. Was die colorimetrische Bestimmung selbst betrifft, so liefern die vom Verf. beigefügten Belege den Beweis, dass die Möglichkeit derselben wenigstens in vielen Fällen ausser Zweifel steht. Indessen bedingt sie nicht allein die Beobachtungen mehrerer Vorsichtsmaassregeln, sondern erfordert auch, wenn die Resultate richtig ausfallen sollen, ein sorgsames Arbeiten und eine gewisse Uebung, welche letztere man bald durch Untersuchung von Lösungen mit bekanntem Gehalte erlangen kann. Sind diese Bedingungen erfolgt, so lässt die colorimetrische Bestimmung des Kobalts und Nickels, was Schärfe und Kürze anlangt, Nichts zu wünschen übrig.

Als besondere Regeln für die Ausführung derselben möchten folgende aufgeführt werden:

1. Die zu untersuchende Lösung muss frei von färbenden Verunreinigungen sein. Salzsaure und salpetersaure Lösungen sind schwefelsauren vorzuziehen.

2. Die Concentration der Objectflüssigkeit betrage wo möglich nicht unter 0,5 Grm. CoNi auf 100 C.-C. Flüssigkeit. Für manche Verhältnisse ist diese Verdünnung schon zu gross.

3. Je nach der Concentration der zu untersuchenden Flüssigkeit, nach ihrer Farbenintensität und nach dem Rauminhalte des Objectcylinders hat man das Volumen, oder den Gehalt der die farbige Glasplatte ersetzenden Complementarflüssigkeit zu wählen, und zwar so, dass deren Farbe durch die der Objectflüssigkeit stets völlig verdeckt und überwogen wird.

Es ist dabei zu berücksichtigen, dass z. B. in einer kobalthaltigen Nickellösung das Dreifache des vorhandenen Kobaltgehaltes vom Nickel schon von vornherein unwirksam gemacht ist, und dass also die Verdünnung der grünen Nickelfärbung nicht allein von der Wassermenge, sondern auch vom anwesenden Kobaltgehalte abhängig ist. Im umgekehrten Maasse beeinträchtigt die Gegenwart von Nickel in Kobaltlösungen deren Farbenintensität.

4. Je grösser die Verdünnung ist, desto schwieriger wird die Beobachtung der Contrastfarbe. Die successive Aufsuchung führt in solchem Falle leicht zu Täuschungen, dagegen aber leistet die Einlegung einer Contrastscheibe vorzügliche Dienste, und gestattet noch unter ziemlich ungünstigen Verhältnissen richtige Ablesung. Die Stärke der zu wählenden Contrastscheibe richtet sich nach der Farbenintensität der Objectflüssigkeit und muss in geradem Verhältnisse zu deren Verbindung stehen.

5. Da Kobalt dreimal stärkeres Färbungsvermögen als Nickel besitzt, so hat man bei simultaner Einstellung auf die Contrastfarben darauf zu achten, dass das röthlich gefärbte Feld jederzeit deutlicher, das grünliche aber blässer hervortritt. Die Auffindung des richtigen

Punktes erfordert einige Uebung. Als vor der Bestimmung bekannt vorauszusetzen ist der Gehalt der Complementärflüssigkeit an färbendem Metall, ferner das Volumen der Objectivflüssigkeit, und bei Untersuchung von gleichzeitig Kobalt und Nickel enthaltenden Lösungen das Gesammtgewicht der darin vorhandenen Metalle.

Das Nähere bezüglich der Ausführung und Berechnung colorimetrischer Kobalt- und Nickelbestimmungen wolle man aus dem Originale ersehen. (*Journ. f. prakt. Chem. Bd. 97. S. 414.*)

Kleine Mittheilungen.

Bestimmung des Silberoxyds als metallisches Silber, von Dr. A. Classen. Silberoxyd lässt sich sehr leicht und genau durch Reduction mittelst Cadmium als metallisches Silber bestimmen. Hat man eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, so dampft man unter Zusatz von Schwefelsäure ein, bis sämmtliche Salpetersäure ausgetrieben ist, löst das schwefelsaure Silberoxyd in heissem Wasser auf und bringt ein Stäbchen Cadmium in die betreffende Flüssigkeit. Die Reduction des Silberoxyds erfolgt augenblicklich, das ausgeschiedene Metall lässt sich sehr leicht vom Cadmium entfernen und zu einer zusammenhängenden Masse vereinigen, welche rasch und ohne allen Verlust durch Decantiren mit heissem Wasser gereinigt werden kann. Man kann die Reduction in einem vorher tarirten Porzellantiegel vornehmen, das Silber wird auch hier vollständig ausgefällt. Da dem reducirten Metall leicht etwas Cadmium beigemengt sein kann, so thut man gut, die noch saure Flüssigkeit so lange zu erwärmen, bis keine Wasserstoffentwickelung mehr stattfindet. In der klaren Flüssigkeit lässt sich keine Spur Silber mehr nachweisen. Das reducirte Silber wird so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Reaction mehr mit Chlorbarium gibt, dann getrocknet und zuletzt geglüht. Die grauschwarze Farbe des gefällten Silbers geht hierbei in die silberweise über. — Die erhaltenen Resultate sind genau. Die Reduction von Silberoxydverbindungen mittels Cadmium geht sehr rasch vorwärts, selbst wenn dieselbe in Porzellangefässen ausgeführt wird. Da das Cadmium sich nur wenig in verdünnter Säure löst, lässt sich ein und dasselbe Stück zu vielen Reductionen benutzen, ohne dass dasselbe seine glatte Oberfläche verliert.

Frisch gefälltes Chlorsilber lässt sich ebenfalls auf diese Weise leicht in metallisches Silber überführen und als solches bestimmen. Die vielen Vortheile, welche das Cadmium dem Zink gegenüber bei derartigen analytischen Arbeiten darbietet, wird man bei Anwendung desselben leicht erkennen. (*Journ. für prakt. Chemie. Bd. 97 S. 217.*)

Vorkommen von Indium im Ofenrauch der Zinkröstöfen, von Prof. Böttger. Bei Zugutemachung von Zinkerzen aus dem Rammelsberg auf der Juliushütte bei Goslar sammelt sich ein Ofenrauch an, welcher Indium enthält. Der Verf. hat dasselbe auf folgende Art abgeschieden: 6—8 Pfund Ofenrauch wurden in roher Salzsäure gelöst und durchgeseiht; in die stark saure klare Lösung wurden dicke Zinkblechtafeln gesetzt und von Zeit zu Zeit umgerührt. Nach Verlauf von 6 St., während welcher die Einwirkung des Zinks bei mittlerer Temperatur sich vollendet hat, sondert man das durch das Zink niedergeschlagene sammetschwarze Pulver und wäscht es mit siedendem Wasser so lange aus, bis die ablaufende Flüssigkeit durch Schwefelammonium nicht im Mindesten mehr auf Eisen reagirt. Hierauf kocht man das schwarze, aus Kupfer, Arsenik, Cadmium, Thallium und Indium bestehende Pulver mit einer concentrirten Lösung von käuflicher Oxalsäure $^1/_2$ Stunde lang, verdünnt die heisse Flüssigkeit mit einer reichlichen Menge destillirten Wassers und filtrirt. Die ablaufende, aus cadmium- und thalliumhaltigem oxalsauren Indium bestehende Flüssigkeit versetzt man jetzt mit einem grossen Ueberschusse von Aetzammoniakflüssigkeit; der dadurch entstehende schleimige, grauweisse, noch immer Spuren von Cadmium und Thalliumoxyd enthaltende Niederschlag von Indiumoxydhydrat wird einige Mal mit Ammoniakflüssigkeit ausgekocht und schliesslich mit

heissem Wasser so lange ausgesüsst, bis derselbe im Spectralapparate keine Spur der Thalliumlinie mehr zu erkennen gibt; dann erweist er sich zugleich als cadmiumfrei und lässt in diesem Zustande die blaue Indiumlinie auf brillante Weise hervortreten.

Sollten indess bei nicht gehöriger Beachtung der einen oder der anderen Operation des hier ausführlich beschriebenen Verfahrens dem Indiumoxydhydrate noch Spuren von Eisenoxyd anhaften, dann bleibt nichts weiter übrig, als solche nach dem von WINKLER angegebenen Verfahren daraus zu entfernen, indem man das betreffende Hydrat in Salzsäure löst, die Lösung in der Siedehitze so lange mit schwefligsaurem Natron behandelt, bis alles Eisenoxyd in Eisenoxydul übergeführt ist und dann die vollkommen erkaltete Lösung mit frisch gefälltem kohlensauren Baryt, unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure, einige Minuten lang umrührt. Da der kohlensaure Baryt das Indiumoxyd aus seiner Lösung vollständig niederschlägt, dagegen auf das etwa vorhandene Eisen in Form seines Oxyduls nicht wirkt, so besteht schliesslich der abfiltrirte, mit kaltem Wasser gehörig ausgesüsste Niederschlag lediglich aus kohlensaurem Indiumoxyd und überschüssigem kohlensauren Baryt. Wird derselbe hierauf mit verdünnter Schwefelsäure eine Zeitlang digerirt und die von dem sich bildenden schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung schwefelsauren Indiumoxyds mit Ammoniak versetzt, so gewinnt man ein chemisch reines Indiumoxydhydrat, aus welchem sich nach dem von den Entdeckern des Indiums REICH und RICHTER in Freiberg befolgten Verfahren das reine Metall darstellen lässt. *(Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 98. S. 26.)*

Ueber das Kreosot, von Dr. A. E. HOFFMANN und E. v. GORUP-BESANEZ. HOFFMANN reinigte Kreosot, welches er unter Garantie für reines Buchenholztheer-Kreosot bezogen hatte, nach der Methode von G.-B. durch Destillation, und benutzte nur solches, welches bei 203° überzugehen anfing. Der Siedepunkt stieg bis 208°. Dieses Destillat stimmte in allen physikalischen Eigenschaften mit dem von G.-B. beschriebenen überein, nur das spec. Gew. war etwas grösser, 1,075 (1,040 von G.-B.). Aus einer eingehenden Prüfung des chemischen Verhaltens zog der Verf. den Schluss, dass Kreosot nichts Anderes ist, als nicht ganz reine Phenylsäure. Das Hexachlorxylon ist identisch mit dem Chloranil. *(Journ. f. prakt. Chem. Bd. 97. S. 225.)*

v. G.-B. widerspricht dem, indem er die Voraussetzung HOFFMANN's, dass dieser mit Buchenholztheer-Kreosot gearbeitet habe, als unzulässig hinstellt, da dieses aus dem deutschen Handel gänzlich verschwunden sei. Demnach würde HOFFMANN's Untersuchung nur die längst bekannte Thatsache constatiren, dass unter dem Namen Kreosot auch Phenylsäure verkauft wird, nicht aber, dass das eigentliche Kreosot nicht existire. *(Ebend. Bd. 97. S. 63.)*

Zersetzung des Iodbleis durch Licht, von Dr. WERNER SCHMID in Basel. Trocknes Iodblei wird niemals vom Lichte zersetzt, dagegen zersetzt sich das stets feucht gehaltene. Luftzutritt ist nothwendig. Die Zersetzung ist erst nach einigen Monaten bemerkenswerth. Bei dieser Zersetzung verliert diese Verbindung Iod, wird heller, und es bildet sich Bleisuperoxyd und Carbonat. Alle Iod absorbirenden Substanzen sensibilisiren das Iodblei für das Licht. Gemenge mit Sensibilisatoren bleiben im diffusen Lichte unverändert. Stärkere Gemenge färben sich im Sonnenlichte momentan alsdann, der Insolationszeit ziemlich gleichlaufend, dunkler stahlblau.

Das Chlorblei wird vom Lichte in keiner Weise verändert; bei Versuchen ist zu bedenken, dass PbCl und KI sich umsetzen, so dass die Chlorreaction auf die Stücke nur unmöglich ist, wenn Cl in Gasform auf KI-Stücke trifft. *(Poggend. Ann. Bd. 127. S. 493. März 1866.)*

Ueber den Klipsteinit, ein neues Mangansilicat, von Prof. Dr. F. v. KOBELL Dieses Mineral kommt zu Herbornsseelbach bei Dillenburg vor, und ist zu Ehren seines Entdeckers, Prof. v. KLIPSTEIN in Giessen, mit obigem Namen belegt.

Ueber das Vorkommen theilt Prof. v. KLIPSTEIN dem Verf. Folgendes mit:

Die Grube Bornberg bei Herborn im Dillenburg'schen baut auf einem 5—6′ mächtigen, feinkörnigen Grünstein durchsetzenden Eisensteinlager mit steilem Einfallen gegen Osten. Die in Schichten von abweichender Stärke abgetheilte Lagerstätte besteht von dem Liegenden nach dem Hangenden aus folgenden Hauptabtheilungen: 1. Eisenkiesel 1—2′ mächtig; 2. dichter Rotheisenstein, stark thonhaltig und übergehend und alternirend mit ockrigen Schichten, zum Theil mit schiefriger

Grundlage 1 bis $2^1/_2$′ mächtig; 3. das neue Manganerz 1 bis $1^1/_2$′ mächtig, in Schichten von $^1/_4$—3″, die Lagen zum Theil wieder aus Lamellen von ein oder mehreren Linien bestehend.

Die Eigenschaften des neuen Minerals charakterisirt der Verf. wie folgt: Es ist dicht, mit flachmuscheligem Bruche, wenig fettartig glänzend, auch metallähnlich schimmernd, dunkel leberbraun, ins Röthlichbraune und Graue übergehend, mit rothbraunem Striche. Manche Partien sind licht leberfarben und röthlich, dann an dünnen Kanten durchscheinend, während die meisten Stücke undurchsichtig sind. Die Härte steht zwischen Apatit und Orthoklas; spröde; spec. Gew. = 3,5.

Vor dem Löthrohre schmilzt das Mineral, Anfangs etwas Blasen entwickelnd, zu einer wenig glänzenden schwarzgrauen Schlacke. Im Kolben giebt es viel Wasser. Das Pulver wird von Salzsäure leicht unter Chlorentwickelung und Abscheidung schleimig pulveriger Kieselerde zersetzt.

Mit concentrirter Phosphorsäure erhitzt, erhält man eine violette Lösung.

Das Resultat der Analyse des Minerals war:

		Sauerstoff
Kieselerde	25,00	13,33
Manganoxyd	32,17	9,89
Eisenoxyd	4,00	1,20
Thonerde	1,70	0,79
Manganoxydul	25,00	5,71
Magnesia	2,00	0,80
Wasser	9,00	8,00

Diese Zusammensetzung entspricht wesentlich der Formel $\dot{Mn}_3\ddot{Si} + \ddot{Mn}_2\ddot{Si} + 4\dot{H}$, wobei ein kleiner Theil des Manganoxyduls durch Magnesia, und des Manganoxyds durch Thonerde und Eisenoxyd vertreten ist.

Der Klipsteinit unterscheidet sich chemisch leicht von ähnlichen Mangansilicaten durch den Wassergehalt und durch die violette Farbe, welche er concentrirter Phosphorsäure beim Erhitzen ertheilt.

Die öfters ins Graue sich ziehende Farbe des Minerals kann von eingemengtem Manganit herrühren; alles Manganoxyd diesem zuzuschreiben, ist aber nicht annehmbar; aber auch mit dieser Annahme wäre nach dem Verf. das Mineral als eine neue Species der Formel $\dot{Mn}_3\ddot{Si}_2 + 3\dot{H}$ zu betrachten. *(Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 97. S. 180.)*

Ueber das im Wasser lösliche Anilinblau, von Dr. Jacobsen. Die Löslichmachung des Anilinblaues durch Anwendung der rauchenden Schwefelsäure geschieht in der Praxis im Allgemeinen in folgender Weise:

Man übergiesst in einer Porzellanschale 1 Thl. gut ausgetrocknetes Anilinblau mit 4—6 Thln. rauchender Nordhäuser Schwefelsäure unter beständigem Rühren mit einem starken Glas- oder Porzellanstabe, erhitzt die Masse ganz allmählig auf 120—130° und hält diese Temperatur so lange ein, bis das Ganze als ein gleichmässiger, keine freien Körnchen von Anilinblau zeigender Syrup erscheint und eine herausgenommene kleine Probe in ein Kölbchen, mit einer zur Neutralisation der Schwefelsäure mehr als ausreichenden Menge einer Lösung von kohlensaurem Natron in Wasser gebracht und zum Kochen erhitzt, sich möglichst völlig löst. Ist dies der Fall, so giesst man die Masse in ein grösseres Gefäss, welches eine ausreichend grosse Quantität (kalkfreies) Wasser enthält, portionsweise und unter Umrühren des Wassers ein, erhitzt das Ganze noch einmal kurze Zeit, lässt gut absetzen, decantirt von dem etwa vorhandenen ungelösten Anilinblau, der geringen Menge verkohlter Farbe und Unreinigkeiten und neutralisirt die klare Flüssigkeit nach dem Erkalten möglichst genau mit kohlensaurem Natron. Das lösliche Blau fällt dann zu Boden; die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen, der Niederschlag gepresst und getrocknet.

Man erhält hierbei deswegen eine grössere Ausbeute an löslichem Anilinblau, als man unlösliches in Arbeit genommen hat, weil das in Wasser lösliche Blau analog dem indigoblauschwefelsaurem Natron, als anilinblauschwefelsaures Natron zu

betrachten ist. Diese Thatsache, dass das in Wasser lösliche Anilinblau nicht eine lösliche Modification des unlöslichen, sondern eine dem indigoblauschwefelsauren Natron analoge anilinblauschwefelsaure Natron-Verbindung ist, wurde von A. W. HOFMANN festgestellt, dessen Arbeiten über diesen Gegenstand bisher noch nicht veröffentlicht sind.

Das lösliche Anilinblau fällt mehr oder minder gut aus, je nachdem man die Operation mit mehr oder weniger Vorsicht geleitet und je nachdem man ein rothstichiges oder grünstichiges, ordinäres oder feines Anilinblau in Arbeit genommen hat. Dem Verf. ist es nicht gelungen ein völlig rothfreies Nachtblau auf die angegebene Weise darzustellen. *(Journ. f. pract. Chemie. Bd. 97, S. 191.)*

Analyse des Felsens der neu entstandenen Insel Santorin, von A. TERREIL. Das Mineral ist schwarzbraun, mit zahlreichen weissen, durchscheinenden, glasglänzenden Schichten, welche schwer von der übrigen Masse zu trennen sind. Hier und da bemerkt man auch glasige Körner von grünlicher Farbe, welche dem Peridat ähnlich sehen. Härter als Glas, aber weicher als Quarz. Dichte des unzerschlagenen Gesteins 2,295, des pulverisirten 2,594. Die Zusammensetzung ist:

		Sauerstoff	
Kieselerde	68,39	36,19	
Thonerde	15,07	7,04	8,31
Eisenoxyd	4,26	1,27	
Eisenoxydul	3,83	0,85	
Kalk	3,19	0,91	
Magnesia	0,70	0,28	3,15
Natron	3,86	0,99	
Kali	0,73	0,12	
Lithion	Spuren		
Organ. stickstoffhaltige Materie	Spuren		
	100,03		

Das Verhältniss des Sauerstoffs der Basen zu dem der Kieselsäure ist fast wie 1 : 3, oder noch besser, 1 für Monoxyd, 3 für Sesquioxyd und 12 für Kieselsäure.

Die weisse in dem Gesteine enthaltene Substanz hat folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff
Kieselsäure	68,42	36,20
Thonerde	17,89	8,35
Kalk	4,73	1,35
Magnesia	Spuren	-
Eisenoxyd	Spuren	-
Alkalien (durch Differenz bestimmt)	8,96	2,31
	100,00	

Hier ist das Sauerstoffverhältniss ebenfalls 1 : 3, oder besser 1 : 3 : 12.

Das Gestein von Santorin hat demnach die Zusammensetzung des Feldspaths. *(Compt. rend. T. 62. p. 1399. Juin 1865.)*

Ueber die krystallisirte Chromsäure, von C. RAMMELSBERG. Nach PELOUZE und FREMY ist die nach FRITZSCHE in orangefarbenen oblongen Oktaëdern krystallisirende Chromsäure wasserhaltig, und NAQUET behauptet, dass sie die Formel H_2CrO_4 besitze, wogegen das Anhydrid ganz unbekannt sei. Einer Analyse des Verf. zufolge besteht die auf gewöhnlichem Wege dargestellte Chromsäure aus 96,2 CrO_3 und 4,8 H_2SO_4. Letztere hängt den Krystallen blos an, welche demnach das Anhydrid CrO_3 darstellen. *(Poggend. Ann. Bd. 127. S. 492. April 1866.)*

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 39. Neue Folge. 11. Jahrg. **25. August 1866.**

Inhalt. Untersuchungen über die geschwefelten Verbindungen des Urans, von Dr. ADOLF REMELÉ. — Ueber die Rückbildung von Glycerin aus Trichlorhydrin, von ED. LINNEMANN. — Ueber ein neues Mineral von Borneo, von F. WÖHLER. — Ueber die Carbonusninsäure, von O. HESSE. — Mittel zur Erkennung von Kohlenwasserstoffen in Gasgemengen, von BERTHELOT. — Ueber einige Verbindungen des Kreatins mit Metallsalzen, von C. NEUBAUER. — Bequeme Methode zur Darstellung des salpetrig sauren Kalis, von O. L. ERDMANN. — Verfahren, Zink auf chemischem Wege mit dem brillantesten Farbenüberzügen, von Prof. BÖTTCHER.

Untersuchungen über die geschwefelten Verbindungen des Urans,

von Dr. ADOLF REMELÉ.

I. *Verhalten der Uranoxydlösungen gegen Schwefelammonium.* — Behandelt man eine wässrige Auflösung von salpetersaurem Uranoxyd, die nöthigenfalls vorher durch Ammoniak neutralisirt wurde, bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelammonium, so bildet sich ein voluminöser brauner Niederschlag, der anfänglich noch mit gelblichen Partien von uransaurem Ammoniak (Uranoxyd-Ammoniak, $2\,Ur_2O_3,NH_4O$) untermischt ist, durch den Ueberschuss des Reagens aber sofort eine intensive chocoladebraune, mitunter etwas grünlichbraune Farbe annimmt. Der Niederschlag hat ein flockiges Ansehen und setzt sich rasch zu Boden. Er ist im Uebermaasse des Fällungsmittels manchmal unlöslich, sehr oft dagegen namhaft auflöslich, je nach der Beschaffenheit des angewandten Schwefelammoniums; ob durch letzteres ein Theil des Urans in Lösung gehalten wird oder nicht, giebt sich leicht zu erkennen: im ersteren Falle ist die überragende Flüssigkeit grünlichschwarz gefärbt und vollkommen undurchsichtig, und wird allmählig durch vermehrte Aufnahme der gefällten Uranverbindung noch dunkler; im zweiten Falle ist die Flüssigkeit durchsichtig und zeigt die gewöhnliche gelbe Farbe des Sulphhydrates. Es scheint, dass das Schwefelammonium besonders dann eine lösende Kraft auf den Niederschlag ausübt, wenn es ziemlich wenig Polysul-

phuret einschliesst, dass es diess dagegen nicht thut, wenn es sehr reich an Schwefel ist.*

Wird der chocoladebraune Niederschlag auf ein Filter gestürzt und an der Luft mit Wasser ausgewaschen, so erfährt er binnen wenigen Minuten eine völlige Veränderung; seine Farbe geht Anfangs in Gelblichbraun über, und bei lange andauernder Auswaschung bleibt zuletzt reines Uranoxydhydrat von hellgelber Farbe übrig, das ein viel kleineres Volumen einnimmt als der ursprüngliche Niederschlag. Fast immer wird eine sehr ansehnliche Partie des letzteren beim Auswaschen noch durch's Filter weggeführt (zum Theil durch wirkliche Auflösung) und es bildet sich in Folge dessen im Filtrate allmählig ein Bodensatz. Die Umwandlung erfolgt am schnellsten, wenn man sich warmen Wassers zur Auswaschung bedient.

---

* Der Verf. erwähnt hierbei eines merkwürdigen Umstandes. Während der Zeit, wo er die hier erwähnten Untersuchungen im Laboratorium der Ecole des Mines zu Paris ausführte, hat derselbe wohl mehr denn 200mal salpetersaures Uranoxyd durch stark gelb gefärbtes Schwefelammonium gefällt, und immer löste sich dabei eine bedeutende Partie des Niederschlages im überschüssigen Reagens zu einer grünlichschwarzen Flüssigkeit auf; indem letztere vorsichtig abgegossen, mit Salzsäure angesäuert, der freie Schwefel abfiltrirt und das saure Filtrat mit Ammoniak gesättigt wurde, bildete sich ein ansehnlicher Niederschlag von uransaurem Ammoniak. Nach Deutschland zurückgekehrt, wiederholte der Verf. seine Experimente an verschiedenen Orten, und war sehr erstaunt, zu finden, dass in den meisten Fällen der braune Niederschlag von einem Ueberschusse des Schwefelammoniums nicht aufgelöst wurde. Demgemäss erscheint es nicht mehr auffällig, dass in *H. Rose's anal. Chemie, 6 Aufl., vollendet von R. Finkener, I, S. 300 und II, 168*, jener Niederschlag als unauflöslich im Uebermaasse des Fällungsmittels bezeichnet wird, während an der zuerst citirten Stelle des Rose'schen Handbuches richtig angegeben ist, dass derselbe aus Uranoxysulphuret besteht.

Die angeführten Beobachtungen veranlassten den Verf. mit verschiedenen Arten von Schwefelammonium zu operiren. Es stellte sich heraus, das farbloses Einfach-Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium stets einen Theil des Uranniederschlags auflöst, und dass dies auch in dem Falle noch geschieht, wo die Reagensflüssigkeit sich an der Luft entschieden gelb gefärbt hat. Bedient man sich aber eines Schwefelammoniums, welches höhere Schwefelungsstufen des zusammengesetzten Radicals sehr reichlich enthält, so ist der in einer Uranoxydlösung erzeugte Niederschlag im überschüssigen Reagens unlöslich. Wendet man z. B. ein Schwefelammonium an, wie es die Apotheken unter den vorgeschriebenen Reagentien führen, und das durch Sättigen von Ammoniak mit Schwefelwasserstoff und darauffolgende Digestion mit freiem Schwefel gewonnen wird, so findet niemals eine partielle Auflösung des Niederschlags statt.

Kohlensaures Ammoniak löst den braunen Niederschlag leicht auf; allein durch etwaige Anwesenheit desselben im Schwefelammonium kann die fragliche theilweise Auflösung nicht bedingt werden, weil man beim Behandeln einer Uranoxydlösung mit einer Mischung von Schwefelammonium und Ammoniakcarbonat eine gelbe und durchsichtige, nicht aber eine grünlichschwarze Lösung bekommt. Dahingegen hält es der Verf. für nicht unwahrscheinlich, dass niedere Oxydationsstufen des Schwefels, die im Schwefelammonium vorhanden sein können, hier noch eine Rolle spielen; er ist geneigt dies aus gewissen, später kurz zu berührenden Erscheinungen schliessen, die man mitunter beobachtet, wenn eine Lösung von Urannitrat mit schwefligsaurem Ammoniak versetzt, und darauf durch Flüssigkeit und Niederschlag ein Strom von Schwefelwasserstoff geleitet wird.

Noch ist zu bemerken, dass die dunkle Auflösung, welche man durch die Einwirkung überschüssigen Schwefelammoniums auf die chocoladebraune Verbindung häufig bekommt, durch Zusatz von Ammoniak nicht alterirt wird und sich an der Luft äusserst lange unverändert hält.

Eine relativ grosse Beständigkeit zeigt aber jener nämliche Niederschlag, wenn man eine Auflösung des salpetersauren Uranoxyds in rectificirtem Alkohol (spec. Gew. = 0,83 bis 0,84) mit überschüssigem Schwefelammonium behandelt. Die überstehende weingeistige Flüssigkeit ist in allen Fällen durchaus wasserhell und hält höchstens geringe Mengen Uran gelöst, während der Niederschlag eine besonders schöne und glänzende chocoladebraune Nüance besitzt und ohne Alteration an der Luft filtrirt und mit Alkohol, dem man $^1/_4$ bis $^1/_3$ Volumen Wasser beigefügt hat, ausgewaschen werden kann. Nach lange fortgesetzter Auswaschung lässt sich das Product unter der Luftpumpe über festem Kalihydrat trocknen.

Auf solche Art nun gelang es dem Verf., den chocoladebraunen Niederschlag im unveränderten und trocknen Zustande isolirt zu gewinnen. Durch die nähere Untersuchung seiner Eigenschaften stellte es sich schon überzeugend heraus, dass er eine chemische Verbindung von eigenthümlicher und gleichbleibender Constitution sein muss. Zahlreiche Analysen, denen darauf die rein dargestellte Substanz unterworfen wurde, führten mit Bestimmtheit zu dem Resultate, dass dieselbe nach der Formel Ur_2O_2S zusammengesetzt ist, also aus Uranoxysulphuret besteht. Ausserdem ergaben sich, je nach der Dauer der Austrocknung, schwankende Mengen Wasser (14 bis 18 p. c.), sowie kleine Quantitäten (etwa 2 p. c.) hartnäckig zurückgehaltenen Ammonium-Monosulphurets. Es ist ganz unmöglich, die Verbindung durch äusserst lange anhaltende Trocknung im Vacuum oder durch stärkere Trocknungsmittel von Wasser und Schwefelammonium vollständig zu befreien, ohne dass sie dabei zersetzt würde. Gewisse Umstände scheinen selbst dafür zu sprechen, dass das Oxysulphuret gleich nach seiner Fällung mit einer bestimmten Proportion Einfach-Schwefelammonium chemisch verbunden ist. In dieser Beziehung sind vor Allem einzelne Erscheinungen zu beachten, welche dann eintreten, wenn man die in einer wässrigen Flüssigkeit erzeugte braune Verbindung an der Luft mit Wasser auswäscht. Hat man nämlich bereits ein sehr grosses Volumen Wasser verbraucht, so dass alles mechanisch anhaftende Ammoniumsulphhydrat sicher weggenommen ist, so laufen die Waschflüssigkeiten in der Regel noch gelblich durchs Filtrum, und geben mit Säuren eine deutlich wahrnehmbare Entwickelung von Schwefelwasserstoff, unter Ausscheidung von milchichtem Schwefel; erst nach tagelangem Auswaschen ist dies bei etwas beträchtlichen Massen behandelter Substanz nicht mehr der Fall, und die Umwandlung des Uranoxysulphuretes in Oxydhydrat ist jetzt vollendet. Zugleich löst sich aller Schwefel auf, der beim Uebergange des Oxysulphuretes in Uranoxydhydrat abgeschieden wird, da letzteres schliesslich nicht mit freiem Schwefel gemengt ist; dies lässt sich wiederum nur daraus erklären, dass die Zersetzung auch in ihren letzten Stadien fortwährend begleitet ist von dem Abgange einer gewissen Quantität Schwefelammonium. Es scheint somit, dass das Uranoxysulphuret sich mit dem Schwefelammonium vereinigt, und auf solche Art eben eine grössere Haltbarkeit erwirbt; denn jene Annahme wird dadurch sehr unterstützt, dass der braune

Niederschlag, den man in einer wässrigen Lösung von Urannitrat erzeugt hat, in nicht zu schwefelreichem Ammoniumsulphhydrat etwas auflöslich ist, und dass er inmitten des überschüssigen Fällungsmittels fortbestehen kann, während er sich bald zersetzt, wenn man die Flüssigkeit decantirt und die entblösste feuchte Masse der Einwirkung der Luft preisgibt. Das Wesentliche und durchaus Ueberwiegende in dem fraglichen Niederschlage ist jedoch die nach der angebenen Formel zusammengesetzte Verbindung von Uran, Sauerstoff und Schwefel.

Hiernach kann als wichtigstes Ergebniss vorliegender Arbeit der Satz aufgestellt werden, dass Schwefelammonium aus Uranoxydlösungen braunes Oxysulphuret von der Formel Ur_2O_2S niederschlägt.*

Man kann das Uranoxysulphuret als eine Verbindung von 2 Aeq. Uransesquioxyd mit 1 Aeq. Uransesquisulphuret betrachten: $2Ur_2O_3$, Ur_2S_3; oder aber man kann es, auf Grund der Péligot'schen Uranyltheorie, als Schwefeluranyl, $(Ur_2O_2)S$, ansehen, d. h. als das Sulphuret eines aus 2 Aeq. Uranoxydul bestehenden Radicals.

Eigenschaften des Uranoxysulphuretes. — Das trockene Uranoxysulphuret, wie man es mit Hülfe der Fällung aus einer alkoholischen Auflösung von salpetersaurem Uranoxyd bekommen kann, zeichnet sich durch nachfolgende Charaktere aus:

Erhitzt man dasselbe in einem Probirkolben oder einem Tiegel, so fängt es schon bei 180° an in dunkelgrünes Oxydoxydul überzugehen; bei 240° ist diese Umwandlung eine vollständige. Wird die Operation in einem Kolben und über einer Lampe vorgenommen, so erkennt man, dass freier Schwefel und Wasser reichlich ausgetrieben werden; ferner sublimirt etwas Einfach-Schwefelammonium, welches im Halse des Gefässes einen weissen Beschlag bildet. In einem zuge-

---

* Der Verf. bedauert es, dass er in der Note, die zuerst in den *Compt. rend. (Sitz. v. 18. April 1864)* über das Uranoxysulphuret erschienen ist, dessen Zusammensetzung durch die Formel $(Ur_2O_2)S + Aq.$ ausgedrückt habe (vergl. *Centralbl. 1864. S. 596.*) Hiermit wollte der Verf nur allgemein andeuten, dass die von ihm dargestellte und untersuchte braune Substanz einen erheblichen Wassergehalt besass; letzterer wurde zudem bei der Hauptanalyse, deren wichtigste Resultate schon a. a. O. mitgetheilt sind; beinahe viermal so hoch gefunden, als er beim Vorhandensein Eines Aeq. Wasser auf 1 Aeq. der Verbindung Ur_2O_2S betragen müsste. Zur Entschuldigung führt der Verf. an, dass nach dem Sprachgebrauch der französischen Chemiker mit Aq. bisweilen in ganz vager Weise die Anwesenheit von Wasser in einer analysirten Substanz bezeichnet wird, während man in Deutschland hierin strenger ist und durch das Zeichen aq. stets 1 Aeq. Krystallwasser ausdrückt; von Krystallwasser kann beim Uranoxysulphuret am wenigsten die Rede sein, da dasselbe amorph ist.

Nun ist aber jene Formel in viele deutsche Zeitschriften übergegangen und in *Wittstein's Vierteljahrschrift f. prakt. Pharm. Bd. 14, S. 424* heisst es speciell, dass der chocoladebraune Niederschlag nach R.'s Untersuchung die Zusammensetzung $2Ur_2O_3 + Ur_2S_3 + 3HO$, beziehungsweise $(Ur_2O_2)S + HO$, habe. Um ferneren Missverständnissen vorzubeugen, betont daher der Verf. ausdrücklich, dass er dem Uranoxysulphuret niemals einen bestimmten Wassergehalt zugeschrieben, sondern immer hervorgehoben habe, dass diese Verbindung, wenn man sie verschiedene Male isolirt bereitet, durchweg von einander abweichende Quantitäten Wasser zurückhält. Das Wasser ist reine Nebensache, und obwohl es sich durch kein Trocknungsmittel vollständig entfernen lässt, so ist es doch, wie bereits in *Pogg. Annal. Bd. 124. S. 135* bemerkt, als eine mechanische Beimengung zu betrachten.

schmolzenen Probirkolben gehen namhafte Mengen des Oxysulphuretes beim Erhitzen ebenfalls gänzlich in Uranoxydoxydul über, selbst wenn der eingeschlossene Sauerstoff kaum ausreichen würde, um mit dem sechsten oder siebenten Theile der angewandten Substanz, falls in dieser das Uran nicht bereits mit Sauerstoff, sondern direct mit Schwefel verbunden wäre, die Verbindung Ur_3O_4 zu geben.

Sehr eigenthümlich ist der Umstand, dass das Uranoxysulphuret eine ziemlich bedeutende Auflöslichkeit in reinem Wasser besitzt. Die Lösung ist braun; sie entfärbt sich aber nach einiger Zeit an der Luft, indem das aufgelöste Uran sich als gelbes Oxydhydrat zu Boden setzt. Unmittelbar beim Zusammenbringen mit Wasser erleidet die braune Substanz schon eine partielle Zersetzung, und es gelingt wohl niemals sie ganz in Lösung zu bringen. Sind seit der Darstellung des trockenen Oxysulphuretes ein paar Monate vergangen, so hat es, auch in einem zugestopften Gefässe, seine ursprünglichen Eigenschaften theilweise verloren; namentlich wird es dann vom Wasser nicht mehr aufgenommen.

In sehr starkem Alkohol ist das Uranoxysulphuret so gut wie unlöslich, in verdünntem Alkohol etwas löslich. Es lösen sich erhebliche Mengen der Verbindung auf, wenn man den in einer weingeistigen Lösung von Urannitrat durch Schwefelammonium hervorgebrachten Niederschlag lange Zeit mit wässrigem Alkohol auswäscht.

Schon durch äusserst verdünnte Säuren, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure, wird das Uranoxysulphuret mit der grössten Leichtigkeit zerstört. Alles Uran geht sofort in Lösung über, und der Schwefel scheidet sich zum weitaus grössten Theile im freien Zustande aus, während nur wenig Schwefelwasserstoff entweicht. Der resultirende freie Schwefel bildet ziemlich grosse, grünlich- oder weisslichgelbe Täfelchen, die sich sehr rasch absetzen und von einer vollkommen klaren Flüssigkeit überragt sind.

Die höchst energische Wirkung der Säuren kann man sich am besten so erklären, dass durch den gegebenen Impuls die Verbindung Ur_2O_2S, in welcher die Bestandtheile durch ein sehr lockeres Band zusammengehalten sind, wenigstens der Hauptsache nach zuerst in $2UrO$ und S zerfällt, wobei das Uranoxydul im Entstehungszustande sogar durch wässerige Salzsäure augenblicklich aufgelöst wird. In der That liefert etwas concentrirte Chlorwasserstoffsäure bei möglichstem Luftausschlusse mit frisch bereitetem Uranoxysulphuret eine grüne Flüssigkeit, die Uranchlorür enthält, wenngleich sie sehr bald gelb wird und dann bloss Oxydsalz (Uranoxychlorid) einschliesst; die an ersterer Stelle eintretende Endreaction lässt sich also durch nachstehende Gleichung veranschaulichen: $Ur_2O_2S + 2HCl = 2UrCl + 2HO + S$. Wäre der zerstörende Einfluss der Säuren kein so momentaner, so sollte man von der Salzsäure z. B. folgende Zersetzung erwarten: $Ur_2O_2S + HCl = Ur_2O_2Cl + S$.

Durch die Lösungen der kaustischen Alkalien wird das Oxysulphuret unter Bildung von Uranoxyd-Alkali leicht zersetzt.

Wichtiger als die bisher betrachteten Merkmale des trockenen

Uranoxysulphuretes sind die Reactionen, zu denen die in einer wässrigen Uranoxydlösung gefällte Verbindung in der Flüssigkeit selbst, welche Schwefelammonium enthält, Anlass giebt. Unter welchen Umständen der Niederschlag im Uebermaasse des Reagens etwas auflöslich ist, wurde oben erörtert; dessgleichen wurde schon mitgetheilt, dass derselbe beim Auswaschen mit Wasser sich in Uranoxydhydrat verwandelt. Ein grösseres Interesse aber bieten die Veränderungen dar, die der chocoladebraune Niederschlag bei Anwesenheit des überschüssigen Schwefelammoniums erleiden kann.

Erwärmt man das Ganze gleich nach der Fällung auf 40 bis 50°, so zersetzt sich das Oxysulphuret meistens schon innerhalb weniger Minuten. Der braune Niederschlag bekommt eine mattschwarze Farbe, und die überstehende Flüssigkeit, wenn sie einen Theil des Oxysulphuretes gelöst enthält und dadurch dunkel gefärbt ist, wird gelb und durchsichtig, indem sich alles aufgelöste Uran ebenfalls als schwarze Masse ausscheidet.

Die Zersetzung erfolgt um so leichter, je eher nach der Fällung man erwärmt, und manchmal reicht sogar eine 5 bis 10 Minuten anhaltende Temperatur von 35 oder 40° dazu hin. Lässt man das Oxysulphuret eine gewisse Zeit hindurch mit dem überschüssigen Schwefelammonium in Berührung, so muss schon stärker und länger erwärmt werden, um jenes, sowohl den im Präcipitate befindlichen, als auch den etwa aufgelösten Antheil, in die erwähnte schwarze Masse überzuführen; nach Ablauf von etwa 6 Stunden muss man gewöhnlich bereits eine Zeitlang kochen. In allen Fällen werden auch grössere Mengen Uranoxysulphuret vollständig in der angegebenen Weise zerlegt, wenn man Flüssigkeit und Niederschlag längere Zeit zum Kochen oder selbst etwas schwächer erhitzt.

Das schwarze Zersetzungsproduct lässt sich ohne Veränderung filtriren und mit Wasser auswaschen. Dasselbe ist in der Kälte unangreifbar durch concentrirte Salzsäure (vorausgesetzt, dass hinlänglich erwärmt wurde), dagegen löst es sich bequem in Salpetersäure, unter Zurücklassung von freiem Schwefel; es besteht aus Uranoxydul und Schwefel.* Nur ein kleiner Theil des freigemachten Schwefels löst sich insgemein im Schwefelammonium auf. Die Zersetzung wird am einfachsten so aufgefasst, dass Ur_2O_2S in 2UrO und S sich zertheilt; namentlich hiernach sollte es scheinen, als präexistirte das Uranoxydul, d. h. als wäre es neben dem Schwefel ein näherer Bestandtheil des Oxysulphuretes.

Wird das Uranoxysulphuret, nachdem es aus der Auflösung eines Uranoxydsalzes in Wasser auf die gewöhnliche Art gefällt worden ist, längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur in überschüssigem Schwefel-

* Hierdurch begreift man, dass H. Rose die Ansicht aussprechen konnte, der vom Schwefelammonium in einer Uranoxydlösung erzeugte Niederschlag bestehe wesentlich aus Uranoxydul mit beigemengtem Schwefel (*s. Traité compl. de chim. anal., II. p. 1216*). Seine Angabe, dass der Niederschlag sich gut filtriren und auswaschen lasse, hängt damit zusammen. Es ist anzunehmen, dass jener Chemiker bei seinen Versuchen gelinde erwärmte, wie dies ja häufig bei Fällungen geschieht.

ammonium liegen gelassen, so verwandelt es sich nach und nach, meistens, in 24 bis 48 Stunden in eine prachtvoll blutroth gefärbte Substanz. Diese Umwandlung ist davon unabhängig, ob das Schwefelammonium einen Theil des ursprünglichen chocoladebraunen Niederschlages auflöst oder nicht; sie erfolgt in beiden Fällen ebenso schnell; indessen nimmt sie nach Rivot weniger Zeit in Anspruch, oft nicht einmal 6 Stunden, wenn das benutzte Schwefelammonium bereits zu einer ähnlichen Operation gedient und dabei durch aufgelöstes Uran sich grünlichschwarz gefärbt hat. Man kann das Umwandlungsproduct, sobald seine blutrothe Farbe recht intensiv geworden ist, ohne sichtbare Veränderung mit Wasser auswaschen und filtriren, und sodann im Vacuum oder auch bei einer 100° naheliegenden Temperatur trocknen. So bekommt man harte, dunkle Klümpchen, die beim Pulvern ein helleres Roth wieder annehmen.

Schon früher wurde diese rothe Substanz, welche in mancherlei Beziehung sehr interesant ist, von mehreren Chemikern untersucht, und es ist sehr beachtenswerth, dass die Meisten sie für ein Oxysulphuret ansahen. Der Verf. hat sich die grösste Mühe gegeben, ihre wahre Zusammensetzung zu ermitteln, ohne zu einem scharf ausgeprägten Resultate zu gelangen; dies besonders veranlasste ihn, dieselbe mit dem empirischen Namen *Uranroth* — irgend einer war schon für die Beschreibung nöthig! — zu belegen.

Als ganz zweifelhaft darf man jedoch die chemische Natur des Uranrothes um so weniger hinstellen, als schon dessen Eigenschaften hierüber wichtige Andeutungen gewähren. Dasselbe zeigt in seinem Verhalten eine auffallende Analogie mit dem braunen Uranoxysulphuret. So geht das rothe Product, wenn man es nach dem Auswaschen und Trocknen in einem offenen oder zugeschmolzenen Glaskolben auf 200 bis 250° erhitzt, leicht in dunkelgrünes Uranoxydoxyul über, während Wasser, freier Schwefel und ein ammoniakalisches Salz sich verflüchtigen; auch wird es durch Säuren unter denselben Erscheinungen wie die chocoladebraune Substanz augenblicklich zerstört, d. h. sämmtliches Uran löst sich auf, grünlichgelbe oder graugelbe Schwefeltäfelchen werden unter spärlicher Schwefelwasserstoffentwickelung abgeschieden, und Salzsäure giebt eine Anfangs grün gefärbte Lösung. Vor Allem aber ist hervorzuheben, dass die blutrothe Masse bei hinreichendem Erhitzen mit überschüssigem Schwefelammonium sich ebenfalls in ein Gemenge von Uranoxydul und Schwefel verwandelt; nur verlangt diese Zersetzung hier eine stärkere und länger anhaltende Temperaturerhöhung, und oft muss mehrere Stunden gekocht werden. Schwefelammonium, welches nicht zu viel Polysulphuret enthält, löst ferner einen Antheil des Uranrothes zu einer fast schwarzen Flüssigkeit auf, namentlich so lange die Masse noch feucht ist; man kann alsdann unzählige Male die überragende Flüssigkeit abgiessen und sie durch eine neue Quantität des Reagens ersetzen, ohne dass das Phänomen der partiellen Auflösung zum Aufhören gebracht würde. Hervorstechende Unterschiede vom Uranoxysulphuret beruhen allein darin, dass die färbende Substanz im Uranroth sich beim Auswaschen mit

Wasser nicht verändert, dass sie in Wasser und in verdünntem Alkohol absolut unlöslich ist und dass sie durch die Lösungen der Alkalihydrate auch in der Siedehitze nicht zerlegt wird.

Zieht man die Gesammtheit der chemischen Merkmale des Uranrothes in Betracht, so lässt sich der Ansicht, dass die färbende Verbindung in demselben nichts Anderes als das Oxysulphuret Ur_2O_2S in einem veränderten Zustande sei, eine grosse Wahrscheinlichkeit nicht absprechen. Durch die Analysen ist überdies dargethan, dass der eigentliche Farbstoff, um den es sich hier handelt, aus einer Verbindung von Uran, Sauerstoff und Schwefel bestehen und das Uran und den Sauerstoff zu gleichen Aequivalenten enthalten muss. Allerdings wurde eine viel kleinere Menge Schwefel als in dem chocoladebraunen Oxysulphurete gefunden; allein diess lässt sich dadurch erklären, dass das auf die angegebene Art gewonnene Uranroth stets ein Gemenge ist, welches neben dem rothen Farbstoffe andere, schwefelfreie Uranverbindungen einschliesst. Als ein regelmässiger Gemengtheil ist nach der Aussüssung mit Wasser Uranoxydhydrat vorhanden. Bei der allmähligen Einwirkung des Schwefelammoniums bleibt nämlich immer eine Partie des braunen Oxysulphuretes unverändert übrig und diese liefert beim Auswaschen Oxydhydrat. Wird zur Filtration geschritten, nachdem der chocoladebraune Niederschlag etwa nur 8 bis 12 Stunden im Schwefelammonium gelegen hat, so zeigt der Rückstand auf dem Filtrum freilich schon blutrothe Theilchen, zugleich aber ist darin das gelbe Hydrat sehr deutlich zu sehen, weil es der Menge nach vorherrscht; nach längerem Verharren des braunen Oxysulphuretes im Sulphhydrate hat sich dagegen der Farbstoff in ausreichender Quantität gebildet, um vermöge seiner starken tingirenden Kraft die ganze Masse nach der Auswaschung gleichmässig roth erscheinen zu lassen. Man begreift nun auch, weshalb die Zersetzung des Uranrothes durch Erwärmen mit dem Schwefelammonium um so grössere Schwierigkeit macht, je länger letzteres in der Kälte gewirkt hat, sowie ferner, weshalb man bei verschiedenen Darstellungen niemals Producte von gleichem Farbentone bekommt.

Das braune Oxysulphuret ist amorph, während man im Uranroth unter dem Mikroskope zahlreiche octaëdrische Kryställchen erkennt, welche dunkelroth, glänzend und undurchsichtig sind. Es dürfte also vor der Hand als das Wahrscheinlichste anzunehmen sein, dass das amorphe chocoladebraune Uranoxysulphuret durch die Berührung mit überschüssigem Schwefelammonium nach und nach in krystallisirtes blutrothes Uranoxysulphuret verwandelt wird, ähnlich wie Zinnober auf nassem Wege aus dem schwarzen amorphen Schwefelquecksilber entsteht. Den energischen Widerstand, welchen das Uranroth den kaustischen Alkalien entgegenstellt, und seine grössere Beständigkeit im Allgemeinen hätte man sich daraus zu erklären, dass sich dasselbe eben im krystallisirten Zustande befindet.*

* Einer eingehenden Discussion der Resultate, die bei der quantitativen Untersuchung des mittels Schwefelammoniums gewonnenen Uranrothes im Einzelnen

Der Uebergang in die blutroth gefärbte Substanz durch den Einfluss von überschüssigem Schwefelammonium äussert sich nur an dem in einer wässrigen Lösung gefällten, noch unzersetzten Uranoxysulphurete. Derselbe erfolgt weder in weingeistigen Flüssigkeiten, noch beim Zusammenbringen der trocken dargestellten Verbindung mit dem genannten Reagens, noch auch, wenn man nach der Fällung in einer wässrigen Auflösung das Oxysulphuret durch Erwärmen in Uranoxydul und Schwefel zerlegt hat.

In kohlensaurem Ammoniak und in den fixen kohlensauren Alkalien löst sich sowohl das trockene als auch das frisch gefällte Uranoxysulphuret schnell auf; war das erstere jedoch längere Zeit vorher dargestellt worden, so bleibt etwas freier Schwefel ungelöst. Vom Uranroth wird bloss ein Theil durch kohlensaures Ammoniak sofort gelöst; der anfängliche Rückstand, welcher vorzugsweise aus kleinen schwarzrothen Krystallen besteht, wird durch das Reagens nur sehr langsam aufgenommen, falls man ihn nicht zu einem sehr feinen Pulver (das nun wieder heller roth ist) zerreibt, und immer noch hinterbleibt zuletzt etwas Schwefel und eine gewisse Quantität schmutzigrüner Substanz. Das Uranoxydul hingegen, das beim Erwärmen des Uranoxysulphuretes oder des Uranrothes mit Schwefelammonium resultirt, löst sich kaum in merkbarer Weise in kohlensaurem Ammoniak und muss als darin löslich betrachtet werden; sehr allmählig, wenn man es mit einem bedeutenden Uebermaasse einer Lösung dieses Reagens übergossen hat, erlangt die Flüssigkeit einen schwachen Stich in's Gelbliche, aber die Ursache hiervon ist in einer partiellen höheren Oxydation des Oxyduls an der Luft, oder auch in einer nicht ganz vollständigen Zersetzung des braunen Oxysulphuretes oder des Uranrothes zu suchen.

Giesst man zu einer Auflösung von salpetersaurem Uranoxyd eine Mischung von Schwefelammonium und viel kohlensaurem Ammoniak, so bildet sich bekanntermaassen entweder kein Niederschlag oder der entstandene Niederschlag löst sich auf, wenn man schüttelt oder noch mehr kohlensaures Ammoniak hinzufügt. Erhitzt man nun die resultirende, nicht zu concentrirte Flüssigkeit, die gewöhnlich grünlichgelb ge-

---

erhalten wurden, will sich der Verf. hier enthalten, und verweist in dieser Beziehung auf seine zweite Abhandlung *(Pogg. Annal. Bd. 125)*. Er begnügt sich mit der Mittheilung der Endergebnisse seiner Analyse eines derartigen, mit grösster Sorgfalt bereiteten Productes:

Uranoxydul	64,566
Uransesquioxyd . . .	16,956
Schwefel	4,485
Ammoniumoxyd . .	1,936
Wasser	9,765
	97,708

Diese Zahlen lassen keine rationelle Deutung zu. Was zur Summe 100 fehlt ist theilweise einer gewissen Quantität mit Schwefel verbundenen Sauerstoffs zuzuschreiben; denn das im Kolben sublimirende ammoniakalische Salz besteht, anscheinend gänzlich, aus unterschwefligsaurem Ammoniumoxyd. Das Ammoniak hat mit der Constitution des blutrothen Farbstoffs nichts zu schaffen, da dieser keine Veränderung erfährt, wenn man jenes durch ein fixes Alkali austreibt.

färbt ist, etwa eine Viertelstunde zum Kochen, so scheidet sich ein voluminöser, ursprünglich schmutzigweisser Niederschlag aus, der nach vollbrachter Absetzung aber eine violettbraune Farbe besitzt, und die überragende Flüssigkeit bekommt zugleich eine schöne tief rothbraune Färbung. Die Flüssigkeit hält sich nicht sehr lange an der Luft, sie wird erst gelbbraun und nach ein paar Tagen hellgelb. Was den erwähnten Niederschlag anbetrifft, so verwandelt sich derselbe nach gehöriger Auswaschung mit kaltem Wasser, wobei er noch violettbraun bleibt, beim freiwilligen Eintrocknen in schwefelgelbes Uranoxydhydrat. Eine Substanz, welche ganz ähnliche Erscheinungen darbietet, setzt sich in einer wässrigen Lösung von oxalsaurem Uranoxyd unter dem Einflusse des Sonnenlichtes zu Boden.* —

In früherer Zeit hielten Viele den in Uranoxydlösungen auf Zusatz von Schwefelammonium entstehenden Niederschlag für Schwefeluran; dass ein solches überhaupt dargestellt werden könne, muss man entschieden bezweifeln. Da H. Rose es war, welcher jenen Niederschlag als in der Hauptsache aus Uranoxydul bestehend, bezeichnete, so muss ich einen besonderen Werth auf die Wiederholung der Thatsachen legen, denen zufolge das Uranoxysulphuret unzweifelhaft eine eigenthümliche Verbindung und vollkommen von dem mit Schwefel gemengten Uranoxydul verschieden ist, das sich als Zersetzungsproduct des Oxysulphuretes beim Erwärmen des letzteren mit dem Fällungsmittel bildet; diese schon im *124. Bd.* von *Poggend. Ann.*, *S. 153*, zusammengestellten Belege sind folgende:

1) Das Uranoxysulphuret ist chocoladebraun, bisweilen mit einem Stich in's Grünlichbraune, das Uranoxydul dagegen ist schwarz;

2) das Oxysulphuret ist im überschüssigen Schwefelammonium oft partiell auflöslich, das Oxydul ist darin unlöslich;

3) das frisch gefällte Oxysulphuret wird durch die Berührung mit dem Schwefelammonium, ausgenommen wenn man mit alkoholischen Flüssigkeiten operirt, binnen 24 bis 48 Stunden in eine krystallinische blutrothe Substanz (Uranroth) verwandelt, das Oxydul erleidet unter den nämlichen Umständen auch nach Monaten keine Spur solcher Umwandlung;

4) das Oxysulphuret löst sich in Wasser und etwas weniger in verdünntem Alkohol, das Oxydul ist in beiden absolut unauflöslich;

5) das Oxysulphuret wird selbst durch höchst verdünnte Salzsäure sofort zersetzt, das Oxydul wird durch concentrirte Salzsäure in der Kälte nicht angegriffen;

6) Das Oxysulphuret ist in kohlensaurem Ammoniak leicht löslich, das Oxydul ist darin streng genommen unlöslich;

7) endlich ist noch der wichtige Umstand hinzuzufügen, dass das trockene Oxysulphuret durch Schwefelkohlenstoff durchaus nicht alterirt wird und keine Spur seines Schwefels an dieses Reagens abgiebt,

---

* Vergl. *Graham-Otto's Lehrb. d. Chemie, 4. Aufl., II. 3. S. 83.*

während beim Behandeln des fraglichen Gemenges von Uranoxydul und Schwefel mit Schwefelkohlenstoff reines schwefelfreies Oxydul übrig bleibt.

(Schluss folgt in No. 40.)

Ueber die Rückbildung von Glycerin aus Trichlorhydrin,

von Ed. Linnemann.

Die Aufgabe, aus Trichlorhydrin Glycerin zu erhalten, ist jetzt insofern von grösserem Interesse, seitdem es gelungen ist, aus Substanzen, die sich ihrerseits nicht vom Glycerin ableiten, Trichlorhydrin darzustellen (vergl. *Centralbl. 1865. S. 1018*). Zunächst hat der Verf. seine Versuche über die Entstehung von Trichlorhydrin aus Isopropyliodür und Monochlorpropylen wiederholt.

Bei Einwirkung von Chlor auf Isopropyliodür bilden sich neben Trichlorhydrin ziemlich bedeutende Mengen anderer Substanzen. Das Resultat fällt etwas verschieden aus, je nachdem man bei Gegenwart von Wasser oder nicht, je nachdem man mit Chlorgas oder Salzsäure und chlorsaurem Kali arbeitet. Es bildet sich stets mehr oder weniger Isopropylchlorür, welches für sich mit Chlor zwar langsam, aber doch gechlorte Producte liefert, welche gegen 160° sieden. Es bilden sich unter 150° siedende Producte; dann über 180° unter Freiwerden von Iod siedende Antheile, und endlich solche, die unter Verkohlung über 200° sieden. Man erhält aus 100 Thln. Isopropyliodür etwa 50 Thl. über 100° siedenden Productes. Davon wird bei wiederholter Destillation etwa die Hälfte als zwischen 150 und 160° siedend gewonnen und diese Fraction zeigt alle Eigenschaften des Trichlorhydrins.

Um die Einwirkung des Chlors auf Monochlorpropylen zu studiren, wandte der Verf. diesmal ein vollkommen reines, bei + 23° siedendes Monochlorpropylen an, und hielt das flüchtige Chlorid, während der Einwirkung des Chlors in einem Kältegemische; es entwickelten sich sehr kleine Mengen von Salzsäure. Nahezu $^2/_3$ des Products gingen zwischen 150 und 170° über. Es wurde in Fractionen zerlegt, in welchen durch die Analyse folgender Chlorgehalt nachgewiesen wurde: 1. Fraction 145—155° 72,44—72,01 p. c. Cl, 2. Fraction 155—160° 74,64—74,51 p. c. Cl., 3. Fraction 160—170° 78,6 p. c. Cl. Da sich nach der Formel $C_3H_5Cl_3$ 72,01 p. c. berechnen, so ergaben somit diese Analysen ein nicht sehr günstges Resulltat. Demnach muss die zwischen 145 und 160° siedenden Substanz als der Hauptmenge nach aus Trichlorhydrin bestehend angesehen werden, da sie bei der Destillation über Aetzkali fast reinen zweifach-chlorwasserstoffsauren Glycidäther liefert.

Der zwischen 101 und 106° siedende Antheil des erhaltenen Glycidäthers ergab 64,07 und 64,04 p. c. Chlor. Berechnet nach $C_3H_4Cl_2$ 63,96 p. c. Dieser Antheil verbindet sich auch direct mit Brom z

einer bei 210 bis 215° siedenden Flüssigkeit, er ist demnach mit dem zweifach-chlorwasserstoffsauren Glycidäther identisch.

Das zu den folgenden Versuchen angewandte Trichlorhydrin war aus Glycerin dargestellt. Sein Siedepunkt lag bei 145—146°. Das Trichlorhydrin wirkt auf essigsaures Silber und Eisessig bei höherer Temperatur nicht ein, eben so wenig als auf die essigsauren Salze des Natrons und des Bleioxydes; auch wenn man es in höherer Temperatur mit den Oxyden des Calciums, des Bleis oder des Quecksilbers in Berührung lässt, wird es nicht verändert. Der Verf. hoffte daher auf einem anderen Weg zu seinem Ziele zu gelangen, indem er nämlich durch Einwirkung von Natriumäthylat oder alkoholischer Kalilösung auf Trichlorhydrin den sogenannten Diaethylglycidäther $C_3H_4,2\,C_2H_5O$ darzustellen suchte, aus dem er ferner ein Glycerinderivat zu gewinnen hoffte.

Die Darstellung dieses Diäthylglycidäthers ist indess dem Verf. nicht gelungen. Es wurden nahezu 100 Grm. Trichlorhydrin mit 200 Grm. Aetzkali, in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst, zehn Stunden lang auf 100° erhitzt. Als hierauf Wasser zugesetzt wurde, schieden sich etwa 45 Grm. eines farblosen, laugenartig riechenden Oeles ab, das fast vollständig zwischen 100 und 120° überging, auf dem Wasser schwamm und, wie die Analyse zeigte, aus einem Gemenge von zweifach-chlorwasserstoffsaurem Glycidäther mit äthylchlorwasserstoffsaurem Glycidäther bestand. Als der Verf. nun dieses und das bei einer zweiten Operation erhaltene Gemenge beider Substanzen zwanzig Stunden im Wasserbade unter Luftdruck in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Natriumäthylat sieden liess, schieden sich allerdings abermals beträchtliche Mengen Kochsalz aus, auf Zusatz von Wasser fiel aber kein Oel mehr aus. Alles auf dem Wasserbade Flüchtige wurde abdestillirt, die rückständige Masse enthielt keine organische Substanz mehr, aber auch in dem Destillate konnte keine eigenthümliche Substanz mehr nachgewiesen werden, trotzdem dass der eigenthümliche Geruch des Alkohols die Gegenwart eines fremden Körpers verrieth.

Schliesslich hat der Verf. das Verhalten des Trichlorhydrins gegen Silberoxyd geprüft, und kann die Angabe Geuther's, dass hierbei kein Glycerin gebildet werde, vollkommen bestätigen. Das Silbersalz, das sich hierbei bildet, ist wahrscheinlich ein Gemenge von essigsaurem, propionsaurem und ameisensaurem Silberoxyd. (*Ann. d. Chemie und Pharm. Bd. 139. Hft. 1. S. 17. Juli 1866.*)

Ueber ein neues Mineral von Borneo,

von F. Wöhler.

Das Mineral, dessen Beschreibung im Nachstehenden gegeben ist, ist dem feinkörnigen gediegenen Platin von Borneo beigemengt. Selbe bildet sehr kleine Körner oder Kugeln von dunkeleisenschwarzer Farbe und grossem Glanze, welcher letztere dem des krystallisirten

Eisenglanzes sehr ähnelt. Viele der Körner haben aber stark glänzende Krystallflächen, die nach Messungen von SARTORIUS VON WALTERSHAUSEN Flächen des regulären Oktaëder's sind. Das Mineral ist sehr hart und sehr spröde und giebt ein dunkelgraues Pulver. Sein spec. Gew. ist etwas über 6. Beim Erhitzen verknistert es so heftig wie Bleiglanz. Es ist nicht schmelzbar vor dem Löthrohre, riecht aber dabei stark nach schwefliger Säure und nachher anhaltend nach Osmiumsäure. Selbst von Königswasser und glühend schmelzendem, saurem schwefelsauren Kali wird es nicht angegriffen.

Im Silbertiegel mit Kalihydrat und Salpeter geschmolzen löst es sich mit grünlicher Farbe auf. Nach dem Erkalten ist die Masse braun und wird von Wasser mit prächtig orangegelber Farbe aufgelöst. Die Lösung riecht nach Osmiumsäure, und Salpetersäure bildet darin unter Vermehrung des Osmiumgeruchs einen reichlichen schwarzen Niederschlag. Hierdurch gaben sich zwei Hauptbestandtheile zu erkennen: Osmium und Ruthenium. Beim Glühen des Minerals im getrockneten Wasserstoffstrome begann sofort die Bildung von Schwefelwasserstoff, die lange andauerte, ohne dass sich dabei eine Spur von Wasser gezeigt hätte. Andere Bestandtheile als die drei genannten, Osmium, Ruthenium und Schwefel liessen, sich in dem Minerale nicht weiter entdecken.

Zur quantitativen Analyse wurden die sorgfältig ausgesuchten Körner unter Wasser fein gerieben und geschlämmt. 0,3145 Grm. wurden in einer Kugelröhre so lange in einem Strome getrockneten Wasserstoffgases zum Glühen erhitzt, als noch die Bildung von Schwefelwasserstoff wahrnehmbar war. Die Substanz wog nachher 0,2145 Grm. Das Mineral hatte also 31,79 p. c. Schwefel verloren. Der Rückstand war nur wenig heller geworden. Er wurde wiederholt mit neuen Mengen Königswasser digerirt und gekocht, bis die Säure nichts mehr auflöste und farblos blieb. Es blieben 0,176 Grm. oder 55,96 p. c. vom Gewichte des Minerals Ruthenium als graues schimmerndes Metallpulver ungelöst zurück.

Die davon decantirte Lösung war tief rothgelb. Nachdem die meiste Säure davon abgedunstet war, wurde sie mit Ammoniak versetzt, im Wasserbade zur Trockne verdunstet und die schwarze Masse geglüht, zuletzt im bedeckten Tiegel im Dampfe von kohlensauren Ammoniak. Es blieben 0,029 Grm. graues metallisches Ruthenium oder 9,22 p. c. vom Gewichte des Minerals. Es wurden also im Ganzen 65,18 p. c. Ruthenium erhalten. Beide Mengen erwiesen sich dadurch als Ruthenium, dass sie von einem schmelzenden Gemenge von Kalihydrat und Salpeter aufgelöst wurden, dass sich die braune Masse nachher mit der charakteristischen orangegelben Farbe in Wasser auflöste und dass Salpetersäure aus dieser Lösung schwarzes Rutheniumsesquioxydul fällte.

Die Menge des Osmiums musste aus dem Verluste bestimmt werden, da bei der geringen Menge des zu Gebote stehenden Minerals directe Methoden nicht ausführbar waren. Ein grosser Theil des Osmiums musste sich bei der Behandlung mit Königswasser verflüchtigen. Dennoch aber blieb eine nicht unbeträchtliche Menge in dem erhalte

Ruthenium zurück und zwar sowohl in dem in Königswasser ungelöst gebliebenen, als auch in dem aufgelöst gewesenen Antheile, wie der starke Geruch nach Osmiumsäure zeigte, als die durch Schmelzen mit Kalihydrat erhaltene Masse in Wasser gelöst und mit Salpetersäure gesättigt wurde.

Die Analyse ergab hiernach:

Schwefel	31,79
Ruthenium	65,18
Osmium	3,03.

Jedenfalls sind in dem Minerale beide Metalle mit Schwefel verbunden, und die Hauptmasse desselben besteht aus Ruthen-Sesquisulphuret Ru_2S_3, da mit keiner anderen Schwefelungsstufe die obigen Zahlen in Uebereinstimmung zu bringen sind. Ueber die Schwefelungsstufe des Osmiums lässt sich vorderhand noch nichts Genaueres sagen, da, wie erwähnt, der Gehalt an demselben zu niedrig gefunden werden musste. Am wahrscheinlichsten ist es, dass es ebenfalls als Sesquisulphuret im Minerale enthalten, und vielleicht isomorph mit dem Rutheniumsesquisulphuret, mit diesem zusammen krystallisirt ist.

Nimmt man, wie es nicht unwahrscheinlich ist, den Osmiumgehalt um 2 p. c. höher, und den Ruthengehalt demnach um 2 p. c. niedriger an, als sie gefunden wurden, und nimmt man an, dass das Osmium als das der Säure analoge Sulphid OsS_4 mit dem Rutheniumsesquisulphuret verbunden sei, so könnte man das Mineral nach der Formel $12\,(Ru_2S_3) + OsS_4$ zusammengesetzt betrachten, nach welcher es bestände aus

Schwefel	32,12		Ru_2S_3 91,8
Ruthenium	62,88	oder	OsS_4 8,2
Osmium	5,00.		

Eine Wiederholung der Analyse mit reichlicherem Materiale stellt der Verf. in Aussicht. Jedenfalls ist das Mineral als erstes Beispiel des natürlichen Vorkommens von Schwefelverbindungen der Platinmetalle von Interesse. Der Verf. schlägt dafür den Namen *Laurit* vor.

Da das Ruthenium für sich in Königswasser ganz unlöslich ist, so musste es auffallen, dass sich aus dem mit Wasserstoff behandelten, also entschwefelten Mineral über 9 p. c. dieses Metalls auflösten. Dies hat offenbar darin seinen Grund, dass bei der Trennung des Schwefels von beiden Metallen das Osmium mit einer gewissen Menge Ruthenium zu einer Verbindung zusammentrat, welche die Eigenschaft hat, von Königswasser aufgelöst zu werden. Nimmt man an, diese Verbindung sei Ru_4Os, so müssten von 100 Th. Laurit, wenn er 5 p. c. Osmium enthält, 10,5 Ruthenium aufgelöst werden. Bei der Analyse wurden 9,22 aufgelöst gefunden. (*Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 139. Hft. 1. S. 116. Juli 1866.*)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Carbonusninsäure, von O. Hesse. In der auf den Chinarinden manchmal vorkommenden *Usnea barbata Hoffm.* findet sich eine der gewöhnlichen Usninsäure ähnliche Substanz. Der Verf. stellte dieselbe folgendermaassen dar: die zerschnittene und mit Wasser angequellte Flechte wird mit Kalkhydrat gemischt und mit verdünntem Weingeist übergossen. Das Filtrat, welches das Kalksalz in der neuen Säure enthält, lässt dasselbe auf Zusatz von wenig Salzsäure in Krystallen niederfallen. Hinreichend gereinigt, stellt sie schwefelgelbe, wasserfreie Prismen dar, welche unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol sind. (1 : 344 Th. Aether bei 20°.) Sie wird von ätzender alkalischer Lösung leicht aufgenommen, lässt sich aber durch Kohlensäure wieder abscheiden, namentlich aus Kalk-Lösung; sie färbt sich weder mit Chlorkalk noch mit Eisenchlorid. Mit Alkohol gekocht, scheidet sie Kohlensäure ab, in Barytwasser gelöst und damit gekocht, nicht, wohl aber nach vorhergegangener Bestrahlung durch das directe Sonnenlicht. Es entsteht dabei eine neue Säure, welche aus der Barytlösung in krystallinischen Flocken abgeschieden werden kann und aus der ätherischen Lösung in langen weissen Prismen krystallisirt (wahrscheinlich Everninsäure). Die Carbonusninsäure schmilzt bei 195,4° (corr.). [Die gewöhnliche, und aus der einheimischen Usnea dargestellte Usninsäure schmilzt nach dem Verf. bei 201,8° (corr.), nach Knop bei 200°.] Die bei 100° getrocknete Säure hat die Formel: $C_{36}H_{16}O_{16}$ (gef.: 61,00—61,24—61,08 C, 4,34—4,52—4,28 H; ber.: 61,29 C, 4,30 H). Diese Formel unterscheidet sich von der der gewöhnlichen Usninsäure durch ein Plus von C_2O_2 und Minus von 2 H. Vielleicht vermag sich diese Säure in die Alpha-Usninsäure noch der Gleichung:

$$C_{36}H_{16}O_{16} + 2HO = C_2O_4 + C_{35}H_{30}O_{14}$$

umzusetzen. *(Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 137. S. 241. Febr. 1866.)*

Mittel zur Erkennung von Kohlenwasserstoffen in Gasgemengen, von Berthelot. Die Bildung von Acetylen bei unvollkommner Verbrennung (vergl. *d. Jahrg. S. 151)* bietet ein Mittel dar, um ein Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff, von einem Gemenge von Wasserstoff mit einer geringen Menge von Sumpfgas oder einem anderen Kohlenwasserstoffe zu unterscheiden, eine Aufgabe, die nicht selten bei den Reactionen der organischen Chemie gestellt wird. Man kann zu diesem Zwecke entweder das Gasgemenge bei Gegenwart von ammoniakalischem Kupferchlorür einer unvollkommenen Verbrennung unterwerfen, oder man lässt durch die Gase 2—3 Minuten lang eine Reihe von elektrischen Funken hindurchschlagen und bringt dann das Reactionsmittel hinzu. Unter solchen Umständen erzeugt sich in einem Gemenge von Wasserstoff und Kohlenoxyd keine Spur von Acetylen, wenn man nicht die Operation mehrere Stunden lang unter besonderen Umständen fortsetzt.

Ein Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff und von Wasserstoff und Sumpfgas lässt sich zwar auch so unterscheiden, dass man das Gas mit seinem Volumen einer salzsauren Lösung von Kupferchlorür schüttelt, worin sich das Kohlenoxyd auflöst, während der Kohlenwasserstoff ungelöst bleibt, sodann das Gas von diesem Reactionsmittel entfernt und anzündet. Hierbei wird das Gas, das Kohlenoxyd enthalten hatte, keine Kohlensäure mehr geben, während andererseits das Gas, welches Sumpfgas enthält, natürlich auch noch Kohlensäure geben wird. Indess ist diese Probe nicht so scharf, wie die obige, da Spuren von Kohlenoxyd der Absorption entgehen können, die dann für Sumpfgas angesehen werden, und da andererseits eine saure Lösung von Kupferchlorür besonders in solcher Masse, wie man sie zur Absorption des Kohlenoxyds braucht, auch verschiedene Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n}$ und andere brennbare Dämpfe absorbiren kann, die man somit für Kohlenoxyd ansehen würde. Die Bildung von Acetylenkupfer ist dagegen von diesen Zweideutigkeiten frei und bietet auch in ihrer Anwendung keine Schwierigkeiten dar. *(Bull. de la Soc. Chim. Février 1866. p. 95.)*

Ueber einige Verbindungen des Kreatins mit Metallsalzen, von C. Neubauer. Fein zerriebenes Kreatin löst sich in einer concentrirten, säurefreien, auf etwa 50° erwärmten Lösung von Chlorcadmium leicht auf. Lässt man, sobald nichts weiter gelöst wird, erkalten, so krystallisirt ein Theil des Kreatins meist un-

verändert wieder heraus. Die Flüssigkeit liefert jedoch beim Verdunsten über Schwefelsäure schöne farblose, oft ziemlich lange Krystalle von *Kreatin-Chlorcadmium* dessen Formel $C_8H_9N_3O_4 + 2\,CdCl + 4\,HO$ ist. Die Krystalle verwittern nicht an der Luft, bei 100° aber entweicht das Krystallwasser und sie zerfallen. In Wasser, namentlich in heissem, löst sich die Verbindung leicht auf, jedoch nicht unzersetzt, indem beim Erkalten zuerst reines Kreatin, dann Chlorcadmium mit geringen Mengen von Kreatin-Chlorcadmium anschiesst.

Auf ganz dieselbe Weise kann man auch *Kreatin-Chlorzink* erhalten, dessen Formel $C_8H_9N_3O_4 . ZnCl$ ist. Diese Verbindung konnte der Verf. bloss in kleineren Krystallen erhalten, dieselben lösen sich ebenfalls in Wasser unter Zersetzung wie die Cadmiumverbindung. Aehnliche Verbindungen liefert das Kreatin mit Chlorkupfer und auch mit salpetersaurem Quecksilberoxyd. *(Annalen d. Chemie u. Pharm. Bd. 137. Hft. 3. S. 298. März 1866.)*

Bequeme Methode zur Darstellung des salpetrigsauren Kalis, von O. L. Erdmann. Salpeter wird mit dem Mehrfachen seines Gewichtes Eisenfeile oder Eisenbohrspänen in einem gusseisernen Tiegel bei sehr mässiger Glühhitze geschmolzen. Sobald eine herausgenommene Probe, die man in Wasser gelöst und filtrirt hat, mit Schwefelsäure eine starke Entwickelung von salpetriger Säure giebt, giesst man die Masse aus und füllt den Tiegel aufs Neue. Die Lösung der Schmelze wird stark concentrirt, um den grössten Theil des unzersetzt gebliebenen Salpeters auskrystallisiren zu lassen, sodann mit salpetriger Säure, aus Stärke und Salpetersäure entwickelt, vollständig gesättigt oder übersättigt und der Ueberschuss durch gelindes Abdampfen wieder entfernt. H. Trommsdorff in Erfurt liefert sehr reines salpetrigsaures Kali in fester Form zum Preis von circa 2 Thaler pr. Pfund. *(Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 97. S. 387.)*

Verfahren, Zink auf chemischem Wege mit den brillantesten Farbenüberzügen zu versehen, von Prof. Böttger. Möglichst bleifreies Zink wird blank gescheuert, indem man es kurz vor dem Gebrauche mit ganz feinem, durch schwache Salzsäure angefeuchteten Quarzsand tüchtig scheuert, im Wasser abspült und schliesslich unter starkem Reiben mit weichem Fliesspapiere abtrocknet. Man taucht dann die Gegenstände in eine alkalische Lösung von weinsaurem Kupferoxyd, welches man folgendermaassen bereitet: Man überschüttet 3 Gew. Th. lufttrockenes weinsaures Kupferoxyd mit einer Auflösung von 4 Gew. Th. Aetznatron in 48 Gew. Th. destillirten Wassers. Arbeitet man mit einer solchen tief indigoblau gefärbten Kupfersolution von + 10°, so bedarf es einer Zeit von genau 2 Minuten, um ein in die Flüssigkeit getauchtes Zinkblech violett gefärbt zu erhalten; bei einer Zeitdauer von 3 Minuten erhält man eine prachtvoll dunkelblaue Anlauffarbe, bei $4\frac{1}{2}$ Minuten erscheint das Blech grün, bei $6\frac{1}{2}$ Minuten goldgelb, bei $8\frac{1}{2}$ Minuten purpurroth. Zeigt die Kupfersolution eine höhere oder tiefere Temperatur als die angegebene, so variirt der Eintritt der einen oder anderen Farbennüance innerhalb anderer kleiner Zeitintervalle. Lässt man das Zink länger als $8\frac{1}{2}$ Min. in der nur 10° warmen Solution, so verschwindet die purpurrothe Anlauffarbe und an ihrer Stelle erscheint dann von Neuem, je nach der Länge fernerer Zeitdauer, die eine oder andere der vorhin genannten Farbennüancen, indess stets von geringerer Intensität, bis endlich nach tagelangem Eingetauchtsein das Zink sich mit einem dicken Ueberzuge von missfarbigem Kupferoxydul bekleidet.

Spült man das Zinkblech, nachdem man die eine oder die andere gewünschte Farbe durch schnelles Herausziehen des Bleches aus der Flüssigkeit hat darauf zum Vorschein kommen sehen, recht behende in Wasser ab und trocknet es sorgfältig, so erhält man Ueberzüge von grosser Farbenpracht. *(Journ. f. pract. Chemie, Bd. 98. S. 29.)*

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 40. Neue Folge. 11. Jahrg. 29. August 1866.

Inhalt. Untersuchungen über die geschwefelten Verbindungen des Urans, von Dr. ADOLF REMELÉ (Schluss). — Bestimmung der Gerbsäure in gerbsäurehaltigen Materialien, von Dr. W. HALLWACHS. — Neues Verfahren der Saftgewinnung aus Runkelrüben, von R. DE MASSY.

Untersuchungen über die geschwefelten Verbindungen des Urans,

von Dr. ADOLF REMELÉ.

(Schluss.)

II. *Einwirkung anderer Sulphurete auf Uranlösungen.* — Das Uranoxydsulphuret besitzt eine ziemlich entschiedene Tendenz, sich mit eigentlichen Schwefelmetallen zu vereinigen. Enthält eine Uranoxydlösung anderweitige durch Schwefelammonium fällbare Metallsalze, z. B. solche von Blei, Silber, Zinnoxydul u. s. w., so wird daraus in allen Fällen sämmtliches Uran durch das Sulphhydrat niedergeschlagen. Auch das im Ueberschusse des Reagens manchmal zu einer dunkeln Flüssigkeit aufgelöste Oxysulphuret scheidet sich gänzlich aus, wenn man Salze der angedeuteten Art hinzufügt.

Unter I. wurden die Gründe auseinandergesetzt, die es sehr wahrscheinlich machen, dass das Uranoxydsulphuret gleich nach seiner Fällung eine Doppelverbindung von bestimmter Constitution mit Einfach-Schwefelammonium bildet. In Betreff dieses Punktes macht der Verf. hier noch darauf aufmerksam, dass die trocken bereitete Substanz beim Liegen fortwährend Schwefelammonium entlässt, wie der Geruch deutlich anzeigt; dies ist zum Theil wohl die Ursache des allmäligen Ueberganges ihrer Anfangs chocoladebraunen Farbe in ein grünliches Braun, sowie der partiellen Einbusse ihrer charakteristischen Eigenschaften. Liegt die braune Substanz Monate lang, so bekommt sie bei

hinreichendem Luftzutritte einen Stich ins Gelbliche durch Bildung von Uranoxydhydrat; der Geruch nach Schwefelammonium ist nun verschwunden.

Indem weingeistige Lösungen von salpetersaurem Uran mit Auflösungen von Einfach-Schwefelkalium oder Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium behandelt wurden, entstanden voluminöse Niederschläge von tief orangegelber, dem Orangerothen sich nähernder Farbe. Dieselben können mit wässrigem Alkohol durch Decantiren ausgewaschen werden, nehmen dabei aber nach und nach eine etwas hellere Färbung an, ohne dass schliesslich die den Uranaten von Kali und Natron eigenthümliche Nüance zum Vorscheine käme. Nach genügender Auswaschung lassen sich die Niederschläge im Vacuum ohne Veränderung trocknen; mit Säuren geben sie eine schwache Schwefelwasserstoffentwickelung, während in der resultirenden gelben Lösung etwas freier Schwefel in grünlichgelben Blättchen zu Boden sinkt. Gewiss sind diese orangegelben Substanzen keine homogenen Producte: sie enthalten beträchtliche Mengen von Uranoxyd-Alkali, und zugleich allem Anscheine nach eine schwankende Quantität Oxysulphosalz.

Auflösungen von Uranoxydsalzen in Wasser liefern die nämlichen Niederschläge, nur zeigen diese alsdann eine geringere Beständigkeit. Das unter solchen Umständen mit Natriumsulphhydrat erhaltene Präcipitat verwandelt sich im Schoosse der Flüssigkeit nach längerer Zeit in eine dunkelgraugrüne Masse, welche sich auf keine Weise filtriren lässt.

Versetzt man eine alkoholische Auflösung des salpetersauren Uranoxyds mit einer Lösung von Schwefelbarium im Ueberschusse, so bildet sich ein sehr voluminöser Niederschlag von dunkler braunrother Farbe, der aus einer constanten Verbindung des Uranoxysulphurets mit Schwefelbarium (BaS) zu bestehen scheint. Dieser Niederschlag ist im höchsten Grade veränderlich, er hält sich blos, wenn er mit viel Alkohol befeuchtet ist. Man muss ihn in einer Kochflasche, die beständig dicht zugestopft und nahezu gefüllt bleibt, mit ziemlich starkem, und zuletzt mit rectificirtem Weingeiste durch Decantation auswaschen, sodann rasch auf ein Filter stürzen, nur einen Theil des anhaftenden Alkohols unter der Luftpumpe durch Kalihydrat absorbiren und gleich darauf die Substanz in ein nicht zu grosses Glasgefäss vollkommen hermetisch einschliessen; anders ist die Isolirung und Aufbewahrung unmöglich. Lässt man die mit Alkohol imprägnirte braunrothe Verbindung einige Minuten an freier Luft liegen, oder sucht man dieselbe im Vacuum vollends auszutrocknen, so verwandelt sie sich, von der Oberfläche aus beginnend, in eine ziegelrothe Masse.

Wird der Niederschlag durch Hinzufügen von Schwefelbarium zu einer wässrigen Auflösung von Urannitrat erzeugt, und dann auf einem Filter mit Wasser ausgewaschen, so geht er bald, namentlich bei Anwendung erwärmten Wassers, in eine Substanz von schönem, hellem Orange über. Dieses Zersetzungsproduct und das soeben erwähnte ziegelrothe sind gewiss Verbindungen von Uranoxyd mit Baryt.

Chlorwasserstoffsäure löst die braunrothe Substanz unter Ent-

weichen von Schwefelwasserstoff zu einer durch freien Schwefel milchicht getrübten Flüssigkeit; Schwefelsäure erzeugt darin einen starken Niederschlag, und im Filtrate des Barytsulphates bekommt man durch Ammoniak ein sehr ansehnliches gelbes Präcipitat.

Bei den im Vorhergehenden angegebenen Fällungen durch die Sulphurete von Kalium, Natrium und Barium bleibt immer noch etwas Uran in Lösung.

Sehr wahrscheinlich giebt es noch ein zweites, grünes Uranoxysulphuret-Schwefelbarium, das erhalten wird, wenn man die grünlichschwarze Flüssigkeit, in der nach der Fällung einer wässrigen Uranoxydlösung durch überschüssiges, nicht zu schwefelreiches Schwefelammonium ein Theil des Oxysulphurets aufgelöst ist, mit einem löslichen Barytsalze (salpetersaurem Baryt oder auch Chlorbarium) versetzt. Es entsteht so ein schmutziggrüner Niederschlag *, den man nach Abgiessung der nunmehr von Uran freien Flüssigkeit mit einem mässigen Volumen Wasser kurze Zeit schütteln, sodann unverzüglich auf ein Filter werfen, mit möglichst kaltem Wasser auswaschen und im luftverdünnten Raume trocknen muss. Durch Salzsäure wird diese Substanz unter brausender Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von freiem Schwefel ebenfalls leicht zersetzt.

Wird der grüne Niederschlag an der Luft mit warmem Wasser ausgesüsst, so verwandelt er sich unter Abgabe von etwas Schwefelbarium in eine schmutziggelbe Masse; eine ähnliche Umänderung findet sehr langsam und theilweise statt, wenn das grüne Product im trockenen Zustande dem Einflusse der Luft ausgesetzt bleibt. Lässt man dagegen die mit Wasser rasch, aber vollkommen ausgewaschene und unalterirte grüne Substanz mit grösseren Wassermengen in einem zugestopften Gefässe in Berührung, so geht sie nach einer Reihe von Tagen gänzlich in dieselbe braunrothe Verbindung über, welche durch Schwefelbarium aus Uranoxydlösungen gefällt wird, während zugleich die Flüssigkeit durch aufgelöstes Schwefelbarium sich stark grünlich färbt; verbleibt darauf die braunrothe Masse einige Monate inmitten dieser Schwefelbariumlösung, so nähert sich ihre Farbe sehr derjenigen des Uranrothes, und die Färbung der Flüssigkeit gewinnt noch an Intensität.

Diese Reactionen sind in hohem Grade beachtenswerth. Sie deuten an, dass sowohl die schmutziggrüne, als die braunrothe Substanz eine Doppelverbindung von Uranoxysulphuret und Schwefelbarium vorstellt, und dass ausserdem die grüne eine grössere Portion des alkalisch-erdigen Sulphurets enthält. Bei verhindertem Luftzutritte entzieht Wasser dem grünen Niederschlage allmählig einen Theil des Schwefelbariums und lässt zunächst die braunrothe Verbindung übrig; später wird auch aus letzterer noch Schwefelbarium aufgelöst, und das auf solche Art isolirte Oxysulphuret erscheint im Zustande des Uranrothes.

Obwohl die im gegenwärtigen Abschnitte namhaft gemachten

* Eine derartige Fällung wird durch Kalk- und Strontiansalze in keiner Weise bewirkt.

Substanzen einer genauen quantitativen Untersuchung noch nicht unterworfen werden konnten, so dürfte doch so viel feststehen, dass das Uranoxysulphuret sich mit wirklichen Sulphureten verbindet, ähnlich wie das Uranoxychlorid mit alkalischen Chlormetallen eigenthümliche Doppelverbindungen eingeht.

III. *Anwendung des Schwefelammoniums zur Bestimmung und Trennung des Urans.* — Mit Recht hat H. Rose * das Schwefelammonium als Fällungsmittel für Uranoxyd bei quantitativen Analysen empfohlen. Es liegt aber auf der Hand, dass man nicht ohne Weiteres den unveränderten Niederschlag von Uranoxysulphuret abfiltriren darf, um ihn darauf in eine wägbare Form zu bringen. Vielmehr muss man denselben gleich nach der Fällung mit dem überschüssig vorhandenen Schwefelammonium so lange erwärmen, bis er gänzlich in Uranoxydul und Schwefel verwandelt ist; alles Uran befindet sich nun im Niederschlage. Um sicher zu gehen, kann man eine dem Kochpunkte naheliegende Temperatur während ungefähr einer Stunde oder doch einer halben Stunde anwenden. Wenige Zeit nach Zusatz des Reagens ist ein kürzeres und weit schwächeres Erwärmen ohne Zweifel ganz ausreichend; allein es schadet nicht, wenn etwas zu viel erhitzt wird, während eine unvollständige Zersetzung des Uranoxysulphurets fast durchweg empfindliche Verluste zur Folge hat. **

Man wäscht die unlösliche Masse mit kaltem oder auch mit warmem Wasser aus, erst durch Decantationen und zuletzt auf einem Filtrum. Gegen Ende der Auswaschung zeigt das Uranoxydul einigermaassen das Bestreben, sich im Waschwasser fein zu zertheilen und in kleinen Mengen durch die Poren des Papiers zu gehen; diesem Uebelstande lässt sich sehr einfach abhelfen, indem man dem für die späteren Phasen der Auswaschung benutzten Wasser etwas Schwefelammonium oder Salmiak beifügt. Das gehörig ausgesüsste Uranoxydul wird auf alle Fälle zunächst geröstet, um den grössten Theil des beigemengten Schwefels zu verjagen; darauf wird dasselbe entweder als Oxydoxydul (Ur_3O_4), oder auch als reines Oxydul (UrO) gewogen. Für den ersteren Zweck muss man die Masse in einem Platintiegel und inmitten einer oxydirenden Atmosphäre, für den zweiten mit Hülfe des von H. Rose angegebenen Apparates *** unter Wasserstoff heftig glühen.

---

* *Traité complet de chim. anal. II. p. 252 u. 1215*; *Handbuch der anal. Chemie, 6. Aufl., voll. v. R. Finkener, II. S. 168 u. 173*; *Zeitschr. f. anal. Chem., I. S. 411.*

** Für die bezeichneten Operationen wird vorausgesetzt, dass das Uranoxydsalz und die anderen etwa vorliegenden Salze, wie gewöhnlich, durch Wasser in Lösung gehalten sind.

Von der Niederschlagung des Oxysulphuretes aus alkoholischen Lösungen kann man bei Analysen keinen Gebrauch machen. Bei der kostspieligen Auswaschung des chocoladebraunen Niederschlags mit verdünntem Weingeiste würde man eine namhafte Quantität Uran durch Auflösung verlieren; andererseits würde die Zersetzung durch Erwärmen bei Gegenwart des Ammoniumsulphhydrates schwerlich gelingen.

Kaum zweckmässiger wäre es, das Uranoxysulphuret in Uranroth übergehen zu lassen, und letzteres abzufiltriren. Dies liesse sich höchstens dann versuchen, wenn das benutzte Schwefelammonium keine Spur des Niederschlags auflöst.

*** *Traité compl., II. p. 244 u. 178* (auch p. 103); *Handb., 6. Aufl., II. S. 169 u. 77.*

Selbstverständlich dürfen kohlensaures Ammoniak und fixe kohlensaure Alkalien bei der Fällung des Urans durch Schwefelammonium nicht zugegen sein. Ist die gegebene Lösung sauer, so neutralisirt man sie vorher durch Ammoniak.

Sind in der behandelten Lösung auch beträchtliche Quantitäten Alkali vorhanden, so ist das aus der Zersetzung des Oxysulphuretes hervorgehende Uranoxydul dennoch absolut alkalifrei. Folglich muss das Schwefelammonium, in der Wärme angewandt, für die Trennung des Uranoxyds von den Alkalien ganz besonders empfohlen werden.

Auf die nämliche Art könnte man das Uranoxyd vom Kalke und Strontian trennen, deren Abscheidung durch Schwefelsäure und ein geeignetes Volumen Alkohol indess auch eine sehr gute Methode ist, und wohl gar den Vorzug verdienen dürfte. Von der Scheidung des Uranoxyds vom Baryt mittels Schwefelammonium ist dagegen geradezu abzurathen. Wendete man ein Sulphhydrat an, welches eine lösende Wirkung auf das Uranoxysulphuret auszuüben vermag, so würde hier zwar unter dem Einflusse des Barytsalzes alles Uran gefällt werden, allein der Niederschlag würde zugleich Schwefelbarium enthalten (vergl. Abschn. II. am Schlusse); man bekäme dann durch Erwärmen und darauffolgende Auswaschung des Zersetzungsproductes ein mit Uranoxyd-Baryt gemengtes Uranoxydul, jedenfalls würde in dem durch Calcination des letzteren gewonnenen Oxydoxydul Uranoxyd-Baryt vorhanden sein. Uebrigens lässt die Ausfällung des Baryts durch Schwefelsäure bei Gegenwart von Uranoxyd nichts zu wünschen übrig in Bezug auf Genauigkeit.

Nicht vergessen darf man, dass gleichzeitig anwesende Alkalien oder alkalische Erden (mit Ausnahme der Magnesia) vom Uranoxyd in bedeutenden Quantitäten chemisch verbunden mitgerissen werden, wenn man letzteres durch Ammoniak als Uranat niederschlägt. Zudem gewährt die Filtration des uransauren Ammoniaks, im Vergleiche zu der des Gemenges von Uranoxydul und Schwefel, keine geringen Schwierigkeiten.

Die Trennung des Uranoxyds von solchen Metalloxyden, welche durch Schwefelammonium vollständig als Schwefelmetalle gefällt werden können (Oxyde des Eisens, Mangans, Kobalts, Kupfers, Bleis, Zinks u. s. w.), lässt sich, wie H. Rose* ferner angiebt, auf die Art bewerkstelligen, dass man die Lösung mit kohlensaurem Ammoniak im Ueberschusse versetzt und Schwefelammonium hinzufügt, oder dass man sie mit einer im Voraus bereiteten Mischung dieser beiden Reagentien behandelt. Das Uran bleibt dann gelöst, während die anderen Metalle sich als Sulphurete ausscheiden.

Hierzu ist zu bemerken, dass nach dem Zusatze des Schwefelammoniums und des Ammoniakcarbonates ein längere Zeit andauerndes und etwas starkes Erhitzen vermieden werden muss, weil so ein Theil des Urans sich zu den gefällten Schwefelmetallen schlagen könnte

---

* *Traité compl. II. p. 1216; Handb., 6. Aufl., II. S. 169 ff.; Zeitschr. f. analyt. Chem., I. S. 412.*

(vergl. Abschn. I. gegen das Ende); es kann übrigens für ein derartiges Erhitzen kein Grund vorliegen. Nachdem man aus der von den unlöslichen Sulphureten abfiltrirten Flüssigkeit einen grossen Theil des überschüssigen kohlensauren Ammoniaks durch sehr gelindes Erwärmen verjagt hat, säuert man dieselbe mit Chlorwasserstoffsäure an, erwärmt hinreichend lange und filtrirt behufs Wegschaffung des Schwefels. Aus der sauren Lösung wird das Uran am besten durch Ammoniak und Schwefelammonium gefällt, und das Oxysulphuret sodann in Uranoxydul übergeführt. Will man, was natürlich auch angeht, das Uran durch Ammoniak allein niederschlagen, so schreibt H. Rose vor, die salzsaure Lösung vorher mit etwas Salpetersäure zu behandeln. Dies kann nicht schaden, ist jedoch streng genommen unnöthig; denn nachdem man die das Uranoxysulphuret enthaltende Mischung von kohlensaurem Ammoniak und Schwefelammonium mit Salzsäure übersättigt, den Schwefelwasserstoff sowie die Kohlensäure ausgetrieben und den freien Schwefel entfernt hat, bringt Ammoniak in der Flüssigkeit stets einen rein gelben Niederschlag von Uranoxyd-Ammoniak hervor.

Genauer und ausführlicher bespricht der Verf. die vorstehend berührten Fragen im *4. Jahrg.* (*1865*) von *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.*

IV. *Verhalten der Uranoxydlösungen zu schwefligsaurem Ammoniak und Darstellung von Uranroth aus dem durch dieses Reagens erhaltenen Niederschlage.* — Versetzt man in Wasser gelöstes salpetersaures Uranoxyd mit einer Auflösung von krystallisirtem neutralen schwefligsauren Ammoniak *, so entsteht ein pulverig-krystallinischer Niederschlag von sehr schöner, glänzender, hellgelber Farbe. Derselbe ist sowohl in reinem Wasser, als im Ueberschusse des Fällungsmittels etwas löslich; durch nicht oxydirende Säuren wird er unter Entwickelung von schwefliger Säure aufgelöst. Den Analysen des Verf. zufolge besteht dieser Niederschlag wesentlich aus drittel-schwefligsaurem (sogenannten neutralem schwefligsauren) Uranoxyd, das nach der Formel $Ur_2O_3, SO_2 + 2$ aq. zusammengesetzt ist; nur ist immer eine schwankende Quantität uransauren Ammoniaks, etwa $^1/_3$ oder die Hälfte vom Gewichte des metallischen Sulphites, mechanisch beigemengt.

Die Anwesenheit von uransaurem Ammoniak erklärt sich leicht, wenn man bedenkt, dass die zerfliesslichen, weissen, seidenglänzenden Krystalle des neutralen Ammoniaksulphites ($NH_4O, SO_2 +$ aq.) stark alkalisch reagiren und einen entschiedenen Geruch nach Ammoniak besitzen. Eine gewisse Quantität lose an die schweflige Säure gebundenen Ammoniumoxyds kann somit direct einen Theil des Uranoxyds an sich reissen, ähnlich wie es freies Ammoniak thut, während in der Hauptsache durch Wechselzersetzung schwerlösliches schwefligsaures Uranoxyd gebildet wird.

---

* Vergl. in Betreff dieses Salzes *Graham-Otto's Lehrb. d. Chem., 2. Aufl., II. 2. S. 346 u. S. 442 der 4. Aufl.*

Wenn man nun durch den hellgelben Niederschlag von Uransulphit in der nämlichen Flüssigkeit, worin er erzeugt wurde, lange Zeit einen sehr lebhaften Strom von Schwefelwasserstoff leitet und zugleich nach und nach mit Ammoniak sättigt, so erleidet derselbe höchst merkwürdige Farbenveränderungen. Mitunter wird die Masse zunächst schmutziggrün, sodann chocoladebraun, hierauf braunroth, und zuletzt blutroth; in anderen Fällen tritt keine grünliche Färbung ein, sondern die Farbe geht der Reihe nach in Orangegelb, Gelbbraun, Chocoladebraun, Braunroth und Blutroth über; endlich kann es kommen, dass die Verwandlung noch einfacher von Statten geht, indem die hellgelbe Substanz sich erst orangegelb und dann direct blutroth färbt. Diese Schwankungen hängen von dem Verhältnisse ab, in welchem die Quantitäten der in Wirkung tretenden Substanzen zu einander stehen, sowie von der Art und Weise, wie die ganze Operation geleitet wird; stets ist das Endproduct, dessen Gewinnung durchschnittlich eine halbe Stunde in Anspruch nimmt, ein prachtvolles Uranroth, wenn gewisse Handgriffe und Vorsichtsmaassregeln beobachtet werden. So muss man gleich nach der Fällung durch Ammoniaksulphit schon die Flüssigkeit ammoniakalisch machen, weil sonst der Schwefelwasserstoff mit dem Ueberschusse des genannten Salzes freien Schwefel giebt, wodurch der gelbe Niederschlag ein weissliches Aussehen erlangt; ferner darf das Ammoniak in nicht zu bedeutender Menge angewandt werden, und vor allen Dingen muss man darauf achten, dass kein zu grosses Uebermaass von schwefligsaurem Ammoniak vorhanden sei. In der That kann hierdurch die Bildung des Uranrothes vollständig vereitelt werden; und bisweilen geschieht es, dass alles Uran in Lösung übergeht, worauf es sich erst nach dem Uebersättigen mit einer Säure durch die gewöhnlichen Fällungsmittel wieder niederschlagen lässt. Der Verf. hat dieses sonderbare Phänomen in solchen Fällen wahrgenommen, wo das schwefligsaure Ammoniak bedeutend vorherrschte. Es kommt alsdann ein Moment, wo sich sämmtliches Uran plötzlich zu einer braunen Flüssigkeit auflöst, aus der weder durch weiteren Zusatz von Ammoniak, noch auch durch Schwefelammonium eine Spur des Metalles gefällt werden kann; gleichzeitig tritt unter dem Einflusse des Schwefelwasserstoffstromes eine reichliche Ausscheidung grösserer Täfelchen von graugelbem Schwefel ein. Die beobachteten Erscheinungen deuten darauf hin, dass unter diesen Umständen Pentathionsäure entsteht.

Nachdem das blutrothe Product eine gehörige Tiefe der Farbe bereits erlangt hat, ist es doch zweckmässig, den Schwefelwasserstoff noch eine Zeitlang durchzuleiten. Die überragende Flüssigkeit ist nun ganz wasserhell und farblos; an der Luft bräunt sie sich aber ziemlich bald, und diese Alteration schreitet von oben nach unten fort. Hat sie den Boden des Gefässes, wo sich das Uranroth befindet, erreicht, so wird letzteres auch zersetzt, indem es in eine schwarze Masse übergeht. Aus diesem Grunde muss man zu Anfang etwas schnell durch Decantiren auswaschen.

Das so erhaltene Uranroth hat im Ganzen genau die nämlichen Eigenschaften, wie das durch Einwirkung von Schwefelammonium g

wonnene Uranroth; seine Farbe ist jedoch etwas heller und noch schöner, und nach der Trocknung und Pulverung steht sie dem Zinnoberroth ziemlich nahe. Die Analyse eines solchen Uranrothes führte ebenfalls zu keinem rationellen Ergebnisse; es scheint sogar, dass man es hier mit einem noch complicirteren Gemenge zu thun hat, als bei dem früher betrachteten Uranroth. *

Zum Schlusse bemerkt der Verf. noch, dass er Versuche anstellte, um zu constatiren, ob die verschiedenen Uranrothe sich nicht in der Oelmalerei benutzen liessen. Leider zersetzen dieselben sich allmählig, nachdem man sie mit Mohn- oder Nussöl angerieben hat; die Farbe, welche zuletzt bestehen bleibt, erinnert sehr an die sogenannte gebrannte Terra de Siena. Bei den in Schwefelammonium gebildeten Uranrothen erfolgt diese Alteration in kürzerer Zeit und am vollständigsten. (*Journ. f. prakt. Chem. Bd. 97. S. 193. vom Verf. mitgetheilt.*)

Bestimmung der Gerbsäure in gerbsäurehaltigen Materialien,

von Dr. W. Hallwachs.

Fast gleichzeitig mit Gauhe (vergl. *Centralbl. 1865. S. 45*) hat der Verf. über den obigen Gegenstand gearbeitet. Seine Resultate weichen theils von denen Gauhe's ab, theils bestätigen sie dieselben und mögen dazu dienen, die Frage noch vollständiger zu beleuchten, was bei der technischen Bedeutung derselben von Interesse ist.

Die älteste von Fehling angeordnete Methode beruht auf der Ausfällung des Gerbstoffes in der Kälte mit einer Lösung von bekanntem Gehalte an weissem Knochenleim. Müller hat sich später durch viele Versuche überzeugt, dass eine genaue Bestimmung des Gerbstoffes mit Hilfe jener Methode nicht erreicht werden kann, weil das gebildete Leimtannat sich niemals so entschieden scharf ausscheidet, dass die über demselben stehende Flüssigkeit völlig klar erscheint, somit also der Punkt, wenn gerade hinreichende Leimlösung zugesetzt ist, nicht genau beobachtet werden kann. Eine raschere und vollständigere Klärung der über dem Niederschlage befindlichen Flüssigkeit wurde aber erreicht durch Zusatz von $^1/_4$ vom Gewichte des Leims an Alaun zur Leimlösung. Zur Ausführung wird der durch wiederholtes Auskochen von 50 bis 100 Grm. des zu untersuchenden Materials erhaltenen Lösung der extrahirte Rückstand zugesetzt und nun so lange von der gewogenen titrirten Leimlösung zugetröpfelt, als noch eine Fällung stattfindet. Man wiegt alsdann wieder die Leimlösung und berechnet aus dem Gewichtsverluste den Gewerbesäuregehalt der Substanz.

Zur Prüfung dieser Methode wurden 10 Grm. weissen Knochen-

* Schwefligsaures Natron verhält sich zu Uranoxydlösungen ganz analog dem schwefligsauren Ammoniak. Durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff unter Zusatz von etwas Natronlauge lässt sich aus dem erhaltenen hellgelben Niederschlage wiederum Uranroth bereiten. Indessen gelingt diese Darstellung ziemlich selten, und selbst wenn sie gelingt, zeigt doch das Product eine sehr geringe Beständigkeit: man kann es nicht ohne Veränderung auswaschen und abfiltriren.

leims in destillirtem Wasser eingeweicht, nach dem Aufquellen durch gelindes Erwärmen gelöst, 2,5 Grm. Alaun zugefügt und das Ganze mit Wasser auf 1 Liter verdünnt. 0,2 Grm. trockene Galläpfelgerbsäure bedurften 22,7 Cubikcentimeter dieser Lösung zur vollständigen Fällung. 1 Cubikcentimeter der Leimlösung entsprach somit 0,0088 Grm. Gerbsäure. Die weiter unten gegebenen Resultate einer Anzahl von Bestimmungen, welche nach dieser Methode ausgeführt wurden, sind erst nach einer grossen Menge von Versuchen erhalten worden. Das Verfahren, scheinbar so einfach in seiner Ausführung, bietet die grössten Schwierigkeiten dar. Manipulirt man in der von Müller angegebenen Weise, so erhält man stets viel zu hohe Werthe, weil sich das Ende der Bestimmung durchaus nicht genau erkennen lässt.

Um möglichst genaue Resultate zu gewinnen, empfiehlt es sich, das Verfahren in der folgenden Weise zu modificiren. Die zerkleinerten Substanzen werden mehrmals mit Wasser ausgekocht (schon nach drei- bis viermaligem Auskochen giebt die Flüssigkeit mit Leimlösung geprüft keine Reaction mehr auf Gerbsäure), die erhaltenen Lösungen filtrirt, dann auf bestimmtes Volumen (hier 500 Cubikcentimeter) gebracht, wovon dann abgemessene Mengen zur Probe verwendet werden. Man lässt nun die Leimlösung aus einer Bürette in die beständig umzurührende Probeflüssigkeit einlaufen. Das Rühren geschieht mittels eines an beiden Enden offenen Glasröhrchens, welches man auch dazu benutzt, um von Zeit zu Zeit eine Probe der über dem abgeschiedenen Leimtannat befindlichen Lösung abzuheben und auf ein kleines Filterchen zu bringen, das, ohne Trichter, auf ein Reagensröhrchen gesteckt wird. Das Filterchen wird nach der Filtration in die Masse der Lösung geworfen. In das die filtrirte Lösung enthaltende, schräg gehaltene Röhrchen lässt man aus der Bürette einen Tropfen Leimlösung so eintreten, dass derselbe oben etwas verweilt, worauf man denselben mit destillirtem Wasser vorsichtig und langsam zur unteren Flüssigkeit hinspült. Ist noch nicht aller Gerbstoff gefällt, so bringen die ersten einfliessenden Theilchen der nun verdünnten Leimlösung eine mehr oder minder starke Trübung hervor. Lässt man direct die concentrirte Leimlösung eintröpfeln, so entstehen beim Eintreten der dicken, niemals völlig klaren Flüssigkeit sehr leicht Täuschungen über das Ende der Reaction. Giebt nun Leimlösung noch Trübung, so spült man aus dem Röhrchen Alles wieder zur Hauptflüssigkeit, und fährt mit dem Zurühren der titrirten Leimlösung langsam fort, bis in den herausgenommenen filtrirten Pröbchen weder durch verdünnte Leimlösung, noch durch eine Lösung von Gerbsäure eine Trübung hervorgebracht wird. Es ist nicht nöthig, hier des Näheren zu erörtern, dass man bei der ersten Probe von 5 zu 5 C.-C. Leimlösung zubringt, und erst bei dem zweiten oder dritten Versuche die genauere Titration folgen lässt.

Es ist aus dem Vorigen ersichtlich, dass die Methode als eine sehr umständliche bezeichnet werden muss. Eine einzige Titration nimmt unter Umständen mehrere Stunden in Anspruch; nach einiger Zeit muss ausserdem der sich ziemlich rasch ändernde Wirkungswerth der Leimlösung wieder festgestellt werden. Die Anwendung von

Hausenblase statt des Leimes, wie sie von Lipowitz vorgeschlagen wurde, hat lediglich den Vortheil, dass man mit einer farblosen klaren Lösung arbeitet, wodurch indessen die auf eine Bestimmung zu verwendende Zeit nicht wesentlich abgekürzt wird. Wenn es wohl zugegeben werden kann, dass mit Hülfe der besprochenen Methode brauchbare Resultate zu erhalten sind, so scheint sie dem Verf. doch der grossen Mühe halber, besonders dann, wenn viele Bestimmungen neben einander zu machen sind, nicht gerade die empfehlenswertheste zu sein. Mit der wie oben angegeben hergestellten Leimlösung wurden die folgenden Bestimmungen ausgeführt:

1. 10 Grm. Eichenrinde (A) wurden mit Wasser erschöpft, und der Auszug auf 500 C.-C. gebracht. Je 250 C.-C. brauchten zur Fällung 34,9 und 32,2 C.-C. der Leimlösung, wornach die Rinde 6,16 p. c. Gerbstoff enthielt.

2. 10 Grm. von Rinde B in gleicher Weise behandelt. 250 C.-C. gebrauchten 35,0 und 34,5 C.-C. Leimlösung, entsprechend 6,11 p. c. Gerbstoff.

3. 10 Grm. von Rinde I. auf 500 C.-C. extrahirt. 250 C.-C. gebrauchten 78,2 und 78,6 Leimlösung = 13,8 p. c. Gerbstoff.

4. 10 Grm. von Rinde II. auf 500 C.-C. extrahirt. 250 C.-C. gebrauchten 55,3 und 54,9 C.-C. = 9,74 p. c. Gerbstoff.

5. 10 Grm. von Rinde III. auf 500 C.-C. extrahirt. 250 C.-C. gebrauchten 52,8 und 52,4 C.-C. = 9,25 p. c. Gerbstoff.

6. 10 Grm. von Rinde IV. auf 500 C.-C. extrahirt. 250 C.-C. gebrauchten 50,3 und 5,1 C.-C. = 8,9 p. c. Gerbstoff.

Monier hat im Jahre 1858 vorgeschlagen, die Gerbsäure volumetrisch, mittels übermangansauren Kalis (mineralischen Chamäleons), zu bestimmen. Die Methode hat sich wegen der völligen Unsicherheit in der Beurtheilung des Endes der Operation als nicht anwendbar erwiesen. Löwenthal stellte sich später die Aufgabe, die vorstehende Methode brauchbar zu machen; einmal durch Aufsuchung eines Indicators, mit dessen Hülfe das Ende der Reaction leicht und genau zu erkennen ist, sodann durch Ermittelung des Umstandes, ob bei Anwendung dieses Indicators die Operation so zu leiten sei, dass immer nur eine und dieselbe Oxydation eintrete, wodurch ja allein die Brauchbarkeit der Methode bedingt wird. Das Mittel fand Löwenthal in der Anwendung des reinen schwefelsauren Indigos für sich oder in seiner Verbindung mit Basen (Indigocarmin). Eine solche Indigolösung von bekanntem Gehalte wird mit einer bestimmten Menge der zu untersuchenden Gerbstofflösung gemischt, und diese Flüssigkeit nach dem Ansäuern durch eine Lösung von übermangansaurem Kali (oder auch Chlorkalk) bis zum Verschwinden der blauen Farbe titrirt, worauf sich, nach Abzug des zur Zerstörung des Indigoblaus verbrauchten Oxydationsmittels der genaue Titer des Gerbstoffes ergiebt. Indigo und Gerbstoff werden also nach Löwenthal's Annahme gleichzeitig oxydirt, mit der letzten Spur des ersteren ist auch der letztere völlig zerstört.

Vor Anwendung der Löwenthal'schen Methode zur Prüfung der

Rinden hat der Verf. sich darüber zu vergewissern gesucht, ob je nach der Verdünnung der zu untersuchenden Lösungen mehr oder weniger des Oxydationsmittels verbraucht würde, oder ob, wie LÖWENTHAL angiebt, wenn einmal ein gewisser Grad der Verdünnung erreicht worden, eine weitere Verdünnung von keinem Einflusse mehr auf das Resultat ist. Die folgende Tabelle beweist die Richtigkeit der Löwenthal'schen Angabe.

Indigocarminlösung aus 30 Grm. Indigocarmin zu 1 Liter	Wasser	Verbrauchte Lösung von übermangansaurem Kali
5 C.-C.	10 C.-C.	5,7 C.-C.
5 -	10 -	5,6 -
5 -	10 -	5,6 -
5 -	100 -	5,1 -
5 -	100 -	5,1 -
5 -	200 -	5,0 -
5 -	200 -	5,1 -
5 -	500 -	5,1 -
5 -	500 -	5,1 -
10 -	500 -	10,3 -
5 -	1000 -	5,0 -
10 -	1000 -	10,2 -

Die Lösung des übermangansauren Kalis wurde nun auf eine Gerbsäurelösung, welche 2,73 Grm. reinster Gerbsäure im Liter enthielt, gestellt. 10 C.-C. Indigolösung, 5 C.-C. der Gerbsäurelösung gemischt, mit Schwefelsäure angesäuert, bedurften zur Oxydation im Mittel aus vier Versuchen 19,83 C.-C. übermangansaures Kali. Die 10 C.-C. Indigolösung nahmen zur Oxydation 10,2 C.-C. übermangansaures Kali in Anspruch, also blieben zur Oxydation der 5 C.-C. Gerbsäurelösung 9,63 C.-C. übermangansaures Kali. 100 C.-C. des letzteren entsprechen somit 0,1417 Grm. Gerbsäure.

Es wurden jedesmal 20 Grm. der Rinden mit Wasser erschöpft, die filtrirte Lösung auf 1 Liter gebracht, und davon alsdann die entsprechenden Mengen zur Prüfung abgemessen. Die Titration wurde als beendigt betrachtet, wenn die Flüssigkeit die geringe Spur eines grünlichen Schimmers verloren hatte. Nach einiger Uebung ist dieser Punkt leicht zu treffen. Rein hellgelb hat der Verf. die Lösungen nach beendigtem Versuche indessen niemals gefunden, es zeigten dieselben stets einen leichten Stich ins Rothgelbe.

Rinde I. 10 C.-C. des Rindenauszuges, 10 C.-C. Indigolösung, 500 C.-C. Wasser, angesäuert, bedurften im Mittel aus 4 Versuchen 28,9 C.-C. übermangansaures Kali. Nach Abzug von 10,2 C.-C. für Indigo bleiben 18,7 C.-C. übermangansaures Kali = 13,24 p. c. Gerbstoff.

Rinde II. Gleiche Verhältnisse. Verbraucht übermangansaures Kali 23,4 C.-C. — 10,2 für Indigo = 13,2 C.-C., entsprechend 9,35 p. c. Gerbstoff.

Rinde III. Gleiche Verhältnisse. 23,3 C.-C. übermangansaures Kali, 10,2 ab für Ingo = 13,1 C.-C. = 9,28 p. c. Gerbstoff.

Rinde IV. Gleiche Verhältnisse. 22,3 C.-C. übermangansaures Kali, 10,2 ab für Indigo = 12,1 C.-C. = 8,57 p. c. Gerbstoff.

Beim Auskochen der Rinden gehen ausser der Gerbsäure selbstverständlich auch andere organische Substanzen in Lösung, welche immerhin einen Theil des Oxydationsmittels für sich in Anspruch nehmen werden. Die Menge ist jedenfalls nur gering, es schien dem Verf. aber doch von Interesse zu untersuchen, ob dieselbe in Flüssigkeiten, welche durch verschiedene Zeiten lang andauerndes Auskochen der Rinden erhalten waren, verschieden sei. Dies ist nicht der Fall. Die alle Gerbsäure des Materials enthaltenden Rindenauszüge, welche bei 1- bis 2- und 3stündigem Kochen mit gleichen Wassermengen erhalten wurden, verbrauchten (nach dem Versetzen mit der gleichen Indigomenge) stets dieselben Mengen übermangansauren Kalis.

Die eben beschriebene Methode hält der Verf. für sehr empfehlenswerth, sie führt äusserst rasch zu einem sehr befriedigenden Resultate. Wenn auch die gleich zu besprechende Hammer'sche Methode als noch schärfere Resultate ergebend betrachtet werden muss, so hat sie doch den Nachtheil langsamerer Ausführbarkeit. Sind einmal die Lösungen bereit, so können mittels des Löwenthal'schen Verfahrens Reihen von Versuchen in einem Tage ausgeführt werden.

C. Hammer bestimmt die Gerbsäure in einer auch andere Substanzen enthaltenden Lösung, indem er das spec. Gew. dieser Lösung ermittelt, den Gerbsäuregehalt ohne sonstige Veränderung der Flüssigkeit entfernt, und dann das spec. Gew. nochmals bestimmt. Die Abnahme des spec. Gew. ist proportional dem Gerbsäuregehalte.

Zur Ausführung wird die gerbstoffhaltige Substanz mit heissem Wasser vollständig erschöpft, wobei jedoch Sorge zu tragen ist, dass man eine nicht zu verdünnte Lösung erhält. Man nimmt passend 20 bis 30 Grm. der Substanz in Arbeit, wovon man 200—350 Grm. Lösung (dieselbe wird gewogen) erhält. Der einfachen Rechnung halber bringt man das Gewicht der Flüssigkeit durch Zusatz von Wasser auf eine runde Zahl von Grammen, mischt alsdann die Lösung gleichförmig und bestimmt ihr spec. Gew. mit dem Pyknometer oder Aräometer. Nun wiegt man eine passende Menge von der Flüssigkeit ab, setzt die vierfache Menge des aus dem gefundenen spec. Gew. für die abgewogene Flüssigkeitsmenge berechneten Gerbstoffs an Hautpulver (nach dem annähernden Wägen in Wasser eingeweicht und in einem leinenen Tuche zwischen den Händen gut ausgepresst) zu, und schüttelt damit stark einige Zeit hindurch. Man filtrirt jetzt die vom Gerbstoffe befreite Lösung, und bestimmt wiederum das spec. Gew.

Bei Anwendung eines sogenannten Gerbstoffaräometers, welches die spec. Gew. von 0 bis 1,0409 umfasst, dessen Scala aber statt der spec. Gew. die denselben entsprechenden Gerbstoffprocente angiebt, bezeichnet die Differenz der beiden Ablesungen unmittelbar den Gerbstoffgehalt der untersuchten Lösung. Gab das Aräometer das spec. Gew. an, oder war dies mit dem Pyknometer bestimmt worden, so addirt man zu der Differenz der spec. Gew. die Zahl 1 und sucht für die so erhaltene Zahl den entsprechenden Procentgehalt an Gerbstoff in

der gleich folgenden Tabelle: Der Gerbsäuregehalt der untersuchten Menge der zu prüfenden Substanz lässt sich nun leicht berechnen. HAMMER bestimmte die spec. Gew. reiner Gerbstofflösungen bei 15° und fand:

Procente an reiner Gerbsäure.	Specif. Gew. bei 15°.	Procente an reiner Gerbsäure.	Specif. Gew. bei 15°.
1	1,0040	6	1,0242
2	1,0080	7	1,0283
3	1,0120	8	1,0325
4	1,0160	9	1,0367
5	1,0201	10	1,0409

Ehe der Verf. zur Untersuchung der Rindenauszüge selbst schritt, wurden die folgenden Versuche ausgeführt, welche ihm zur Prüfung der Methode notwendig erschienen.

1 Grm. reinster Gerbsäure wurde in 100 Grm. destillirtem Wasser gelöst, das spec. Gew. der Lösung bestimmt und genau nach HAMMERS Angabe zu 1,0040 gefunden. Die Gerbsäure wurde nun durch Schütteln mit der vierfachen Menge Hautpulver entfernt und dann das spec. Gew. = 1,000 gefunden. Also

spec. Gew. Gerbsäurelösung . . . . . = 1,0040
- - der mit Haut behandelten Flüssigkeit . . = 1,0000

Differenz = 0,0040
+ 1
1,0040

= 1. p. c. Gerbsäure.

Man hat die Behauptung aufgestellt, die Methode gäbe zu niedere Resultate, wie sich dies schon bei Versuchen mit Gerbsäurelösung erweist. Dagegen bemerkt der Verf., dass bei Anwendung wirklich reiner Gerbsäure richtige, bei der des Tannins der Apotheken zu niedere Zahlen erhalten werden. Der folgende Versuch zeigt dies deutlich.

Mit sogenanntem reinen Tannin wurde eine 1procentige Lösung hergestellt. Dieselbe ergab ein spec. Gew. 1,003966; das nach dem Behandeln mit Haut erhaltene Filtrat hatte das spec. Gew. 1,00015. Die Differenz der beiden Zahlen + 1 ist = 1,003816, entsprechend einem Procentgehalte an Gerbsäure von 0,954.

Die bei der Untersuchung der Rinde erhaltenen Zahlen lässt der Verf. nun folgen.

Bei den folgenden Angaben bedeutet a das spec. Gew, der Flüssigkeit vor dem Hautzusatz, b das spec. Gew. nach dem Behandeln mit Hautpulver.

Rinde I. 30 Grm. Rinde zu 300 Grm. Auszug, a = 1,0088, b = 1,0036; Differenz = 0,0052 + 1 = 1,0052 = 13 p. c. Gerbsäure.

Rinde II. zu 300 Grm. Auszug, a 1,0058, b = 1,0022, Differenz = 0,0036 + 1 = 1,0036 = 9 p. c. Gerbsäure.

Rinde III. 20 Grm. Rinde zu 405 Grm. Auszug, a = 1,0042, b = 1,0016, Differenz = 0,0026 + 1 = 1,0026 = 8,77 p. c. Gerbsäure.

Rinde IV. 30 Grm. Rinde zu 400 Grm. Auszug, a = 1,0047, b = 1,0023, Differenz = 0,0024 + 1 = 1,0024 = 8 p. c. Gerbsäure.

Rinden A und B gaben das gleiche Resultat; 30 Grm. derselben zu 450 Auszug, a = 1,0031, b = 1,0017, Differenz = 0,0014 = 5,25 p. c. Gerbsäure.

Diese Methode ergiebt Zahlen, welche der Verf. als die richtigsten, d. h. den wahren Verhältnissen am nächsten kommenden, betrachtet. Ob sie als absolut richtig anzusehen sind, die Beantwortung dieser Frage fällt mit der noch ungelösten Frage über die Gleichartigkeit der Gerbsäure der Galläpfel mit der Eichengerbsäure zusammen. Der Verf. glaubt, dass die Bestimmungen des Gehaltes gerbesäurehaltender Materialien mittels dieser Methode von den betreffenden Technikern leicht ausgeführt werden können.

H. Fleck hat ein Verfahren angegeben, welches sich darauf gründet, dass Gerbsäure aus ihren Lösungen vollständig durch neutrales, essigsaures Kupferoxyd abgeschieden wird. Die gerbesäurehaltige Flüssigkeit wird mit einer titrirten Lösung von essigsaurem Kupferoxyd gefällt und das überschüssige Kupferoxyd durch Titration mit Cyankalium bestimmt. Diese letztere Titrirung lässt sich bei den gefärbten Eichenrindenauszügen wegen der bedeutenden Unsicherheit in der Erkennung der Endreaction nicht anwenden. Sackur (*Gerber zeitung 1860. Bd. 31. S. 32.)* wie auch E. Wolff (*Kritische Blätter für Forst- und Jagdwissenschaft 1861. Bd. 44. S. 167*) haben daher vorgeschlagen, den ausgewaschenen Niederschlag von gerbsaurem Kupferoxyd durch Glühen an der Luft in Kupferoxyd zu verwandeln und aus dessen Menge die Gerbsäure zu berechnen. Nach einer grossen Reihe von sorgfältigen Analysen, welche E. Wolff ausführte, verhielt sich in dem Niederschlage die Menge des Kupferoxydes zu der Gerbsäure wie 1 : 1,304. Der Verf. hat dies Verhältniss als richtig angenommen und auch im Uebrigen nach Wolff's Angaben gearbeitet. 1 Grm. der zerkleinerten Rinden wurde mit 300 C.-C. Wasser ausgekocht, die filtrirte Lösung mit 15 C.-C. einer Lösung von neutralem essigsauren Kupferoxyd (0,211 Grm. Kupferoxyd enthaltend) heiss gefällt, der Niederschlag rasch abfiltrirt und mit kochendem Wasser ausgewaschen. Der getrocknete Niederschlag wurde geglüht, mit Salpetersäure befeuchtet, nochmals geglüht und gewogen.

Rinde	I	enthielt	so	geprüft	12,1	p. c. Gerbsäure.
-	II	-	-	-	8,48	- -
-	III	-	-	-	8,15	- -
-	IV	-	-	-	7,48	- -

Die Ausführung ist ziemlich zeitraubend und wie aus den vorstehenden Zahlen erhellt, fielen die Werthe etwas zu niedrig aus. Für die Technik ist die Probe indessen jedenfalls brauchbar.

Vor kurzer Zeit ist von Mittenzwey ein Verfahren zur Bestimmung der Gerbsäure bekannt gegeben worden, welches auf deren Eigenschaft beruht, in alkalischen Lösungen den Sauerstoff der Luft zu absorbiren. Man bedient sich zur Ausführung einer etwa $1^1/_2$ Liter fassenden Flasche, deren Luftinhalt mit der Atmosphäre durch in dem Korke angebrachte, gebogene, an einer Stelle ausserhalb der Flasche durch Kautschuk verbundene Glasröhren communicirt. Die Kautschukverbindung

kann mittels eines Quetschhahnes verschlossen werden. In der Flasche werden 150 bis 250 C.-C. der absorbirenden 3—5procentigen Kali- oder Natronlauge unter gewissen Cautelen mit der gerbsäurehaltenden Substanz zusammengebracht und nach dem raschen Verschliessen längere Zeit heftig geschüttelt, um die Absorption des in der Flasche befindlichen Sauerstoffs zu beschleunigen. Darauf lässt man aus einem mit Wasser gefüllten und gewogenen Becherglase, nach dem Oeffnen des Quetschhahnes, Wasser in die Flasche eintreten (einsaugen), wobei die Flüssigkeit des Glases und die der Flasche in gleichem Niveau stehen müssen. Es wird der Hahn nun wieder geschlossen, abermals geschüttelt, wieder Wasser einsaugen gelassen, und dies abwechselnd so lange wiederholt, bis kein Wasser mehr in die Flasche steigt. Die Gewichtsdifferenz (in Grammen) der ersten und letzten Wägung des Becherglases giebt direct das Volum des absorbirten Sauerstoffes in Cubikcentimetern. Die Temperatur aller in Betracht kommenden Flüssigkeiten muss genau die des Arbeitslocales sein. Beim Schütteln ist durch Umlegen eines Tuches um die Flasche jede Temperaturerhöhung durch die Handwärme zu vermeiden. Um stets die Temperatur im Innern der Flasche mit der Lufttemperatur vergleichen zu können, senkt man neben der Einflussröhre durch den Kork ein Thermometer dicht hinein.

1 Grm. reinster Gerbsäure wurde in ein Stück Fliesspapier eingeschlagen, zu der in der Absorptionsflasche befindlichen Lauge gebracht, die Flasche geschlossen und so fort bis zur beendigten Absorption. Verbraucht waren (bei 20°) bei 3 Versuchen 176,8 C.-C., 177 C.-C. 175,97 C.-C. Wasser.

1 Grm. Gerbsäure absorbirt demnach (im Mittel aus den 3 Versuchen) in alkalischer Lösung 176,5 C.-C. Sauerstoff. Mittenzwey hat dafür die Zahl 175 gefunden.

1 Grm. des käuflichen Tannins gebrauchte bei 3 wie oben angestellten Versuchen 166,9—166—167,1 C.-C., im Mittel 166,6 C.-C. Sauerstoff. Es enthielt das Tannin demnach (mit Zugrundelegung der von dem Verf. gefundenen Zahl für reinste Gerbsäure berechnet) 0,9439 p. c. reine Gerbsäure.

Bei der Untersuchung der Rinden wurden je 30 Grm. mit Wasser ausgekocht und die Lösung auf 600 C.-C. gebracht. Alsdann wurden zu jedem Versuche 200 C.-C. der Lösung in die Absorptionsflasche gebracht, 7—8 Grm. Kalistängelchen in Papier gewickelt, hineingeworfen, geschlossen und mit dem Schütteln begonnen. Bei folgender Uebersicht der Versuche sind stets die aus 3 Versuchen erhaltenen Mittelzahlen gegeben. Zu jedem Versuche wurden, wie bemerkt, 200 C.-C. des Auszuges verwendet.

Rinde I. Absorbirt wurden 248,5 C.-C. = 14,07 p. c. Gerbs.
Rinde II. Absorbirt wurden 182 C.-C. = 10,31 p. c. Gerbs.
Rinde III. Absorbirt wurden 180,4 C.-C. = 10,22 p. c. Gerbs.
Rinde IV. Absorbirt wurden 163,7 C.-C. = 9,27 p. c. Gerbs.

Die Methode liefert somit zwar etwas zu hohe, aber doch vergleichbare für die Technik brauchbare Resultate. Die Ausführung ist indessen höchst schwierig und langwierig wegen der peinlichen Sorgfalt,

welche auf die Gleichhaltung der Temperaturverhältnisse während der ganzen Dauer der Versuche verwendet werden muss.

Es bleibt nun noch die kurze Besprechung der Methoden von HANDTKE (*Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 82. S. 345.*) und von GERLAND (*Chemical News 1863. p. 54; Zeitschr. f. analyt. Chemie, Bd. 2. S. 419*) übrig. Bezüglich der ersteren, welche auf dem Verhalten einer verdünnten Gerbsäurelösung gegen eine verdünnte Lösung von essigsaurem Eisenoxyd bei Gegenwart von essigsaurem Natron und freier Essigsäure beruht, kann der Verf. die Angaben GAUHE's einfach bestätigen. Die Methode ist nicht brauchbar, da je nach den verschiedenen Verdünnungen der gerbsäurehaltenden Flüssigkeiten die Resultate verschieden ausfallen. Auch ist die Beendigung der Titration nur äusserst schwierig zu erkennen.

GERLAND's Verfahren, welches sich auf die Ausfällung der Gerbsäure durch Brechweinstein gründet, gab dem Verf. nur negative Resultate. Der Endpunkt der Reaction ist nicht zu beobachten und eben so wenig gelang es ihm, die erhaltenen Niederschläge klar abzufiltriren. Der Verf. schliesst diese Abhandlung mit einer übersichtlichen Zusammenstellung der Resultate, welche bei Untersuchung der Eichenrinden, unter Anwendung der verschiedenen besprochenen Methoden, erhalten wurden.

Procentgehalt an Gerbstoff bestimmt nach:

Rinde.	FEHLING, MÜLLER.	LÖWENTHAL.	HAMMER.	FLECK.	MITTENZWEY.
A.	6,16		5,25		
B.	6,11		5,25		
I.	13,80	13,24	13,00	12,10	14,07
II.	9,74	9,35	9,00	8,48	10,31
III.	9,25	9,28	8,77	8,15	10,22
IV.	8,90	8,57	8,00	7,48	9,27

(Durch: *Polyt. Journ. Bd. 180. S. 53*, aus: *Gewerbebl. f. Grossherzogth. Hessen, 1865. Nr. 51 und 52.*)

Kleine Mittheilungen.

Neues Verfahren der Saftgewinnung aus Runkelrüben, von R. DE MASSY. Der von der Rübe kommende Rübenbrei wird mit 7 p. c. Kalk gemischt auf 50—60° erhitzt, dann in ein geschlossenes conisches Gefäss, und hierauf in den eigentlichen Saftgewinnungsapparat gebracht. Dieser besteht aus einem eisernen, vertikal stehenden, durchlöcherten Blechcylinder und einem inneren, etwas engeren Cylinder, ebenfalls aus Blech. Um letzteren befindet sich ein Gummifutter, und die inneren Wände des äusseren Cylinders sind mit Leinwand gefüttert. In den Hohlraum zwischen beiden wird der Brei mittels Dampfdruck getrieben, und der Saft dringt durch die Leinwand. Zuletzt lässt man hydrostatischen Druck zwischen dem inneren Cylinder und dem Gummifutter wirken, und drückt so den Brei vollkommen aus. Der trockene Rückstand beträgt nur 11 p. c. vom Gewichte der Rüben.

(Polytechn. Journ. Bd. 180. S. 396. Juni 1866.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 41. Neue Folge. 11. Jahrg. 1. September 1866.

Inhalt. Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Glykolamidsäuren, von W. Heintz. — Ueber die Einwirkung des salpetrigsauren Kalis auf salzsaures Triäthylamin und über die Trennung des Diäthylamins vom Triäthylamin, von W. Heintz. — Ueber Crotonsäure, von Carl Bulk. — Ueber die Superiodide organischer Basen, von William A. Tilden. — Notizen.

Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Glykolamidsäuren,

von W. Heintz.

Die Entstehung von Glykolsäure durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Glykokoll gilt auf Grund einer Untersuchung von Strecker für eine feststehende Thatsache. Da indess der letztgenannte Chemiker nur von einer bei der genannten Reaction erhaltenen stickstofffreien Säure von der wahrscheinlichen, nicht durch Versuche ermittelten Formel $C_2H_4O_3$ spricht, und da ferner dem Verf. vorstehender Arbeit weitere beweisende Versuche für diese Auffassung auch nicht bekannt geworden sind, so hat er es für nothwendig erachtet sich von der Sicherheit der Angabe Strecker's zu überzeugen, ehe er zu weiteren Versuchen mit Di- und Triglykolamidsäure vorschritt.

Zu diesem Zwecke leitete der Verf. in die salpetersaure Lösung von Glykokoll, das aus Monochloressigsäure dargestellt war, so lange salpetrige Säure ein, bis die Lösung grün gefärbt blieb, wobei sich viel Stickstoff entwickelte. Die Lösung wurde hierauf mit Wasser verdünnt, längere Zeit gelinde erwärmt, und dann mit Kalkerde gesättigt. Die zur Trockne gebrachte Lösung wurde dann mit Alkohol extrahirt und der darin nicht lösliche Rückstand in kochendem Wasser gelöst. Die heiss concentrirte Lösung verhielt sich beim Erkalten ganz wie eine Lösung von glykolsaurem Kalk. Sie erstarrte zu einem aus feinem mikroskopischen nadelförmigen Kryställchen bestehenden Brei, und die von dem Krystallen schnell getrennte Flüssigkeit schied noch einmal, ganz wie bei dem glykolsaurem Kalke, solche Krystalle aus

Um über die Natur des so dargestellten Salzes sich zu vergewissern, bestimmte der Verf. den Wasser- und Kalkgehalt, indem er das lufttrockene Salz bei 160° trocknete und hierauf glühte. 0,4250 Grm. verloren bei 160° 0,1212 Grm. Wasser und hinterliesen geglüht 0,0896 Grm. Kalkerde; entsprechend 28,5 p. c. Wasser und 21,08 p. c. Kalkerde, während sich 27,5 p. c. Wasser und 21,37 p. c. Kalkerde berechnen. Es ist somit die Entstehung von Glykolsäure unter den in Rede stehenden Umständen mit Sicherheit nachgewiesen.

Wesentlich verschieden hiervon ist die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Diglykolamidsäure. Leitet man nämlich erstere in eine Lösung der letzteren in concentrirter Salpetersäure (von 1,32 sp. Gew.) ein, so tritt keine Gasentwickelung ein, auch wenn man die Flüssigkeit, die durch den Ueberschuss der salpetrigen Säure grün gefärbt ist, im Wasserbade erhitzt. Erst wenn man die Lösung im Wasserbade concentrirt, bemerkt man nach einiger Zeit eine Entwickelung von Gasblasen, die jedoch roth gefärbt sind, es muss also eine Oxydation stattgefunden haben. In der That findet man auch in der Flüssigkeit oder in dem gelblich weissen Verdampfungsrückstande Oxalsäure, die aus Ersterer herauskrystallisirt, wenn man sie nach dem Concentriren sich selbst überlässt.

Die Mutterlauge von diesen Krystallen giebt, mit überschüssigem Kalkhydrat destillirt, neben Wasserdämpfen eine kleine Menge Ammoniak aus. Der Rückstand enthält oxalsauren Kalk, neben geringen Mengen eines anderen kalkärmeren Salzes, dessen Natur der Verf. seiner Geringfügigkeit wegen nicht bestimmen konnte. Die von diesem Kalkniederschlage abfiltrirte und von dem Ueberschusse an Kalk durch Kohlensäure befreite Flüssigkeit, setzt nun beim Eindampfen auf dem Wasserbade krystallinische, aus feinen Nadeln bestehende Gruppen ab, die mit einigem Verluste mit kaltem Wasser oder besser noch mit alkoholhaltigem Wasser gewaschen werden können, und die, bei 150° getrocknet, der empirischen Formel $C_4H_6CaN_2O_6$ gemäss zusammengesetzt sind.

Diese Zusammensetzung lässt es auf den ersten Blick als wahrscheinlich erscheinen, dass diese Verbindung direct durch Vereinigung der salpetrigen Säure mit der Diglykolamidsäure entstanden sei, und dass man das Kalksalz also als salpetrigsaure diglykolamidsaure Kalkerde zu betrachten habe. Unterstützt wird diese Vermuthung noch ferner dadurch, dass aus dieser Verbindung, selbst bei 180°, kein Wasser ausgetrieben wird, dass aber bei 200°, schneller noch bei 210° die Zersetzung derselben unter Braunfärbung eintritt. Zersetzt man indess das Kalksalz durch kohlensaures Ammoniak und erzeugt man durch Kochen mit Barythydrat das Barytsalz der neuen Säure, so erhält man beim Verdunsten der neutralen Lösung desselben im Wasserbade ebenfalls krystallinische Krusten eines Barytsalzes, das bei 150 getrocknet die Zusammensetzung $C_8H_{10}Ba_2N_4O_{11}$ besitzt, das aber bei 180—190° noch ein Molekül Wasser verliert und dann also $C_4H_4BaN_2O_5$ zusammengesetzt ist. Die aus dem Barytsalze durch Schwefelsäure freigemachte Säure zeigt in der That die Formel $C_4H_6N_2O_5$ und ist

also als Diglykolamidsäure zu betrachten, in welcher ein Atom Wasserstoff durch das Radical der salpetrigen Säure (NO) ersetzt ist.

Vermeidet man bei der Darstellung dieser Säure, die der Verf. ihrer Constitution gemäss *Nitrosodiglykolamidsäure* nennt, die Anwendung von Wärme, so erhält man sie frei von Zersetzungsproducten, namentlich von Oxalsäure. Zu dem Ende löst man Diglykolamidsäure in concentrirter Salpetersäure und trägt in die kalte Lösung so lange salpetrigsauren Kalk ein, bis die Flüssigkeit, die sich Anfangs ohne Gasentwickelung immer wieder entfärbt, andauernd grün bleibt. Nach längerem Stehen der Mischung ist die Umwandlung geschehen und es gelingt leicht, das Kalksalz der Nitrosodiglykolamidsäure rein zu erhalten, wenn man die verdünnte und darauf einige Zeit gelinde erwärmte Flüssigkeit mit Kalk sättigt, im Wasserbade verdunstet und den Rückstand mit Alkohol behandelt, welcher das nitrosodiglykolamidsaure Salz ungelöst zurücklässt. Durch Umkrystallisiren aus der wässrigen Lösung mittels Verdunsten derselben im Wasserbade und Auswaschen der ausgeschiedenen Krystallkrusten mit verdünntem Alkohol erhält man diese Kalkverbindung rein.

Zur Darstellung der reinen Säure stellt man sich auf die oben angegebene Weise das Barytsalz dar und zersetzt dieses genau mit Schwefelsäure. Die Säure bleibt beim Verdunsten der concentrirten gelblich gefärbten und syrupartigen Lösung in Form kleiner rechtwinkliger oder sechsseitiger Tafeln zurück. Diese scheinen rhombische Prismen zu sein, mit starker Abstumpfung entweder der stumpfen oder der scharfen Prismenkante. Die Enden sind durch ein auf der einen Prismenkante gerade aufgesetztes Flächenpaar gebildet. Ist diese Prismenkante stark abgestumpft, so entsteht die rechtwinklige Tafel, ist es dagegen die andere, so erscheint der Krystall als sechsseitige Tafel. Die Form der Krystalle ist also der der Diglykolamidsäure sehr ähnlich. Während aber die erwähnten Endflächen bei dieser Säure einen Winkel von 109° 48′ mit einander bilden, so beträgt der analoge Winkel bei der Nitrosodiglykolamidsäure nach annähernder mikroskopischer Messung circa 140°.

Die Nitrosodiglykolamidsäure ist löslich in Wasser (mehr als die Diglykolamidsäure), Alkohol und Aether. Die wässrige und ätherische Lösung hinterlässt eine syrupartige Flüssigkeit, die erst allmälig Krystalle absetzt. In der Wärme, weit über dem Kochpunkte des Wassers, schmilzt die Säure zu einer gelblichen Flüssigkeit, die sofort Blasen wirft, sich unter Entwickelung von Dämpfen, welche den Geruch durch Hitze zersetzter Thierstoffe verbreiten, bräunt und schwärzt und endlich eine schwer, aber vollkommen verbrennliche Kohle zurücklässt.

Die blassgelbe Farbe der Säure, die auch ihre concentrirten Lösungen besitzen, lässt sich weder durch Umkrystallisiren noch durch Behandeln mit Thierkohle entziehen, und ist ihr deshalb jedenfalls eigenthümlich. Sie hat einen angenehmen sauren Geschmack, reagirt auch stark sauer, ist aber geruchlos. Mit Schwefelsäure und Ei-

triol giebt die Nitrosodiglykolamidsäure ebenso wie ihre Verbindungen die Reaction der höheren Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs.

Bei der Analyse der freien Säure beschränkte sich der Verf. auf eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung, die ihm die schon aus der Analyse des Kalk-, Baryt- und Silbersalzes gefolgerte Formel $C_4H_6N_2O_5$ bestätigten. (Gef. 29,60 p. c. C, 3,90 p. c. H. Ber. 29,63 p. c. C, 3,70 p. c. H, 17,29 p. c. N, 49,38 p. c. O). Ferner verloren 0,2563 Grm. der Säure bei 105° nur 0,0003 Grm. an Gewicht, wonach also die Krystalle der Nitrosodiglykolamidsäure wasserfrei sind.

Von den Salzen hat der Verf. nur das Kalk-, Baryt- und Silbersalz genauer studirt. Das Ammoniaksalz wird beim Verdunsten der Lösung sauer, und man erhält schliesslich offenbar das saure Salz in Gestalt farbloser sehr dünnblättriger Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind. Das Kalksalz wird durch Kupferchlorid und neutrales essigsaures Blei nicht gefällt, wohl aber durch basisch-essigsaures Blei. Dieser Niederschlag löst sich in kochendem Wasser, und erscheint beim Erkalten krystallinisch wieder.

Nitrosodiglykolamidsaure Kalkerde wird auf die oben beschriebene Art dargestellt, und bildet die oben beschriebenen Krystallkrusten, die sich in kaltem und selbst in kochenden Wasser nur langsam auflösen. Beim Erkalten der heissen concentrirten Lösung bilden sich keine Krystalle. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung unter der Luftpumpe bildet sich ein Syrup, welcher Krystalle absetzt und der dann an die Luft gebracht, zu einem Brei erstarrt, welcher aus sehr kleinen langgestreckten rechtwinkligen Täfelchen besteht. Diese Substanz ist also in heissem Wasser schwerer löslich als in kalten. In Alkohol löst sie sich wenig oder gar nicht auf.

Bei der Analyse des durch Verdunsten im Wasserbade ausgeschiedenen Salzes, welches selbst bei 180° nicht wesentlich an Gewicht verliert, bei 200° aber unter Bräunung sich zu zersetzen beginnt, ergaben sich folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel.	Berechnet.
Kohlenstoff	—	21,95	—	21,86	—	21,90	22,02
Wasserstoff	—	2,89	—	2,74	—	2,81	2,75
Calcium	18,71	—	18,55	—	—	18,63	18,35
Stickstoff	—	—	—	—	12,89	12,89	12,85
Sauerstoff	—	—	—	—	—	43,77	44,03
						100,00	100,00

Aus diesen Daten leitet sich die Formel $C_4H_6CaN_2O_6$ ab. Allein es ist darin noch ein Molekül Wasser enthalten, welches indess bei 180° noch nicht ausgetrieben werden kann, wie sich aus der Analyse der freien Säure, sowie des bei 180—190° getrockneten Barytsalzes ergiebt.

Wenn aber dieses Salz durch Abdampfen der Lösung desselben im Vaccuum krystallisirt, so nimmt es noch mehr Wasser auf, allein dieses Wasser entweicht sehr leicht, wenn das Salz an der Luft liegt. Wirkt die Luft lange darauf ein, so bleibt endlich ein Salz zurück,

welches nur ungefähr 4 p. c. Wasser verliert, wenn es bei höherer Temperatur getrocknet wird. Es besitzt demnach die Zusammensetzung $2(C_4H_6CaN_2O_6) + H_2O$. Folgende sind die analytischen Belege hierfür: 0,4735 Grm. des im Vacuum gebildeten lufttrockenen Salzes, das nur kurze Zeit der Luft ausgesetzt war, verloren bei 160° 0,0451 Grm. Wasser. 0,2768 Grm. desselben Salzes, das lange im feinst gepulverten Zustande an der Luft gelegen hatte, verloren bei 105° 0,0094 Grm. Wasser und bei 160° dann nur noch 0,0021 Grm., im Ganzen also 0,0115 Grm. Dies beträgt 4,15 p. c. Die Formel $2(C_4H_6CaN_2O_6) + H_2O$ erfordert 4 p. c.. Das rückständige Salz hinterliess 0,0685 Grm. Kalkerde, entsprechend einem Calciumgehalte des bei 160° getrockneten Salzes von 18,44 p. c. Aus letzterem Resultate ergiebt sich, dass das im Vacuum krystallisirte, bei 160° getrocknete Salz dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie das in der Wärme krystallisirte, ebenso getrocknete.

Nitrosodiglykolamidsaure Baryterde. Die Darstellung und die allgemeinen Eigenschaften dieses Salzes sind ebenfalls bereits oben erwähnt worden. Die Krystallkrusten desselben bestehen aus kleinen mikroskopischen rhombischen Täfelchen, deren stumpfe Ecken abgerundet sind. Verdunstet man indess die Lösung des Salzes im Wasserbade bei nur 50—60° oder im Vacuum, so erhält man grössere Krystalle, die deutlich als rhombische Prismen mit einem Winkel von 49—49°5 (mikroskopisch gemessen) und mit geraden Endflächen erkannt werden können. Die scharfen Prismenkanten sind indess meistentheils so stark gerade abgestumpft und die Hauptachse so wenig ausgebildet, dass die Krystalle als rechtwinklige Prismen mit zwei sich unter einem stumpfen Winkel schneidenden Zuschärfungsflächen erscheinen, von denen aber in der Regel der eine nur sehr klein, oft gar nicht erkennbar ist. In Wasser ist das Salz nur langsam, in Alkohol gar nicht löslich.

Der nitrosodiglykolamidsaure Baryt bindet je nach der Temperatur, bei welcher er dargestellt wird, verschiedene Mengen Wasser. Während nämlich das bei möglichst hoher Temperatur erzeugte Salz sein Wasser bei 160 und selbst bei 180° noch zurückhält, und erst zwischen 180 und 190° vollständig verliert, entweicht das Wasser aus dem bei niederer Temperatur krystallisirten Barytsalze schon bei einer Temperatur von 125° fast vollständig. Die Analysen des bei hoher Temperatur krystallisirten Salzes ergaben folgende Daten:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	Mittel.	Berech.
Kohlenstoff	—	—	—	15,67	—	—	—	15,67	15,68
Wasserstoff	—	—	—	1,35	—	—	—	1,35	1,31
Barium	4440,	44,60	44,82	44,97	—	—	—	44,70	44,77
Stickstoff	—	—	—	—	—	—	9,13	9,13	9,13
Sauerstoff	—	—	—	—	—	—	—	26,10	26,15
Wasser	—	—	2,81	3,02	3,00	3,02	—	2,96	2,94
								100,00	100,00

Die Wasserbestimmungen wurden durch Trocknen des Salzes bei 180—190° vorgenommen, wobei der Verf. nachgewiesen hat, dass

Anwendung dieser Temperatur keine Zersetzung eingeleitet wird, dass vielmehr das bei derselben von Wasser befreite Salz, wenn es wieder aufgelöst wird, das Wasser wieder aufnimmt. Hiernach ist die Formel für dieses Barytsalz $2(C_4H_4BaN_2O_5) + H_2O$.

Das bei niederer Temperatur krystallisirte Barytsalz enthält im Mittel zweier Versuche 10,80 p. c. Wasser, das aber schon bei 125° fast vollständig entweicht. Seine Zusammensetzung kann durch die Formel $C_4H_4BaN_2O_5 + 2H_2O$ ausgedrückt werden, der ein Wassergehalt von 10,81 p. c. entspricht. Der Verf. bemerkt, dass man eigentlich hätte erwarten sollen, dass das bei niederer Temperatur gebildete Salz mit 10 p. c. Wasser bei einer Temperatur unter 180° nur so viel Wasser verlieren würde, dass die Verbindung entstände, welche sich aus kochend heissem Wasser aussondert. Dies ist jedoch nicht der Fall. Bei einer Temperatur, bei welcher das letztere Salz unverändert bleibt, verliert ersteres nahezu seinen ganzen Wassergehalt.

Nitrosodiglykolamidsaures Silber. Man erhält diese Verbindung in Form kleiner farbloser Prismen, wenn die Mischung warmer verdünnter Lösungen von nitrosodiglykolamidsaurem Kalk und salpetersaurem Silberoxyd dem Erkalten überlassen werden. Die Krystalle scheinen dem schiefen rhombischen Systeme anzugehören, bilden aber meist durch Abstumpfung der Prismenkanten sechs- oder achteckige Prismen. Auf der weniger oder gar nicht abgestumpften Kante ist eine schiefe Endfläche wie es scheint gerade aufgesetzt. Oft erscheinen die Krystalle zu Zwillingen vereinigt.

Bei der Darstellung der Verbindung muss man überschüssiges Silbersalz sorgfältig vermeiden, weil man sonst ausgeschiedenes Silber in den Niederschlag mit hinein bekommt. Letzteres lässt sich indess durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser reinigen, wenn man vorher das überschüssige salpetersaure Silberoxyd durch Waschen mit Wasser entfernt. Das nitrosodiglykolamidsaure Silber ist in Wasser, auch in heissem, nur schwer löslich. Im trockenen Zustande erhitzt, bräunt es sich und verpufft dann sogleich schwach. Die Silberbestimmung konnte daher aus diesem Grunde nicht durch einfaches Glühen vorgenommen werden, sondern es musste das bei der sehr vorsichtig geleiteten Verbrennung in dem Rohre verspritzte Silber in Chlorsilber verwandelt und auf diese Weise gewogen werden. Nach dem Ergebnisse der Elementaranalyse ist die Formel des Silbersalzes $C_4H_4Ag_2N_2O_5$ (Gef. 12,72 C, 1,38 H, 57,67 Ag. Ber. 12,76 C, 1,06 H, 57,45 Ag.).

Die in dem Vorhergehenden beschriebene Säure ist offenbar als Diglykolamidsäure anzusehen, in welcher ein Atom Wasserstoff durch das Radical Nitrosyl (NO) vertreten ist. Ihre Entstehungsgleichung ist daher $2(C_4H_7NO_4),N_2O_3 = 2(C_4H_6NO_5),H_2O$. Aus weiter unten zu erörternden Gründen erklärt sich der Verf. für die Annahme, dass der ausserhalb des Radicals der Diglykolamidsäure befindliche Wasserstoff vertreten worden ist.

Das Verhalten der Diglykolamidsäure zu der salpetrigen Säure ist genau dasselbe, wie das des Diäthylamins, und ebenso erleidet auch die Glykolamidsäure eine dem Aethylamin ganz analoge Zer-

setzung. Dass letzteres durch salpetrige Säure unter Entwickelung von Stickstoff zu Salpetrigsäureaether zerfällt, hat schon A. W. HOFMANN (*Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd. 75. S. 362*) nachgewiesen, und es ist diese Reaction der der Glykolamidsäure mit salpetriger Säure ganz analog, nur mit dem Unterschiede, dass der Alkohol, der sich in erster Linie bildet, unter dem Einflusse der salpetrigen Säure in Salpetrigsäureäther übergeht, während bei der Zersetzung der Amide elektronegativer Körper und so auch der Glykolamidsäure keine dem Salpetrigsäureäther analoge Verbindung entstehen kann.

Das salzsaure Diäthylamin liefert bei gleicher Behandlung nach GEUTHER (*Centrbl. 1864. S. 62*) das Nitrosodiäthylin, dessen Entstehung der Nitrosodiglykolamidsäure ganz analog ist, wie folgende Gleichungen zeigen:

$$2(C_4H_{11}N)N_2O_3 = 2(C_6H_{10}N_2O),H_2O$$
$$2(C_4H_7NO_4)N_2O_3 = 2(C_4H_6N_2O_5),H_2O$$

In der vollkommenen Analogie in dem Verhalten der Glykol- und Diglykolamidsäure zu der salpetrigen Säure einerseits und dem Aethylamin und Diäthylamin andererseits, sieht der Verf. aufs Neue einen gewichtigen Beweiss für die von ihm schon früher ausgesprochene Ansicht, dass die Glykolamidsäuren als Ammoniake aufzufassen sind, in welchen 1, resp. 2 oder 3 Atome Wasserstoff durch ein Radical vertreten werden können, welches selbst noch ein Atom durch Metall vertretbaren Wasserstoff enthält (vergl. *Centralbl. 1862., S. 295*). Dem entspricht auch die Basicität der Nitrosodiglykolamidsäure, welche wie die Glykolamidsäure, zweibasisch ist.

Die Triglykolamidsäure wird durch salpetrige Säure unter denselben Umständen nicht verändert. Man kann vielmehr die ganze zu dem Versuche angewandte Säure nach demselben unverändert wieder gewinnen. Es scheint demnach, als ob hier die Analogie zwischen den Glykolamidsäuren und den Aethylaminen ihre Grenze fände, da nach GEUTHER (*Centralbl. 1865. S. 1135*), das Triäthylamin, wie das Diäthylamin, Nitrosodiäthylin liefern soll. Indess hat der Verf. nachgewiesen (vergl. den folgenden Artikel), dass diese Angabe GEUTHER's irrig ist, und dass vielmehr reines Triäthylamin durch Kochen mit salpetrigsaurem Kali im Wesentlichen unverändert bleibt, und es verhält sich somit auch die Triglykolamidsäure gegen salpetrige Säure dem Triäthylamin ganz analog, eine weitere Stütze für die Ansicht des Verf., dass die Glykolamidsäuren den Aethylblasen ganz analog zusammengesetzt und als Ammoniak zu betrachten sind, indem 1, 2 oder 3 Atome Wasserstoff durch Aciglykolyl vertreten sind.

Aus diesem so ähnlichen Verhalten der Amide, Imide und Nitrile zweier so verschiedener Radicale, wie Aethyl und Aciglykolyl gegen salpetrige Säure, lässt sich allgemein das Gesetz folgern, dass durch salpetrige Säure die Amide in die dem Wassertypus angehörige Verbindung des Radicals, die Imide in die Nitrosoverbindungen übergehen, die Nitrile aber unverändert bleiben. Es ist jedoch klar, dass dieses Gesetz zunächst nur für die Monamine Geltung haben kann, weil die Diamine u. s. w. grössere Mengen extraradicalen Wasserstoff en-

als diese. Eine weitere Ausnahme für die Regel würden solche Amide bilden, deren Radicale so leicht oxydirbaren Wasserstoff enthalten, dass die salpetrige Säure durch ein Atom dieses Wasserstoffs und die beiden extraradicalen Wasserstoffatome zu Stickstoff reducirt werden kann. Unter diesen Umständen bilden sich die Griess'schen Azokörper. Der Verf. glaubt aber annehmen zu können, dass das Gesetz für die Amide, Imide und Nitrile der Alkoholradicale und der von diesen Radicalen durch äquivalente Substitution ableitbaren Radicale allgemein gültig ist.

Nach dem Gesagten hätte man also ein Mittel um zu untersuchen, ob solche, Radicale enthaltende ammoniakalische Körper, Amide, Imide oder Nitrile sind, je nachdem sich nämlich eine stickstofffreie Säure, resp. der salpetrigsaure Aether eines Alkoholradicals, oder eine Nitrosoverbindung (erkennbar durch ihr Verhalten zu Schwefelsäure und Eisenvitriol) bildet, oder endlich der fragliche Körper durch salpetrige Säure unverändert bleibt.

Wendet man diese Methode auf die Hippursäure an, so charakterisirt sich dieselbe als ein Amid insofern, als sie durch salpetrige Säure in eine stickstofffreie Säure, die Benzoglykolsäure übergeführt wird. Der Verf. setzt daher an die Stelle der von ihm selbst früher aufgestellten Formel dieser Säure

$$N\left\{\begin{matrix}C_2H_2O\\H\\C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O$$

die andere

$$N\left\{\begin{matrix}C_2H(C_7H_5O)O\\H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Es bleibt nun schliesslich in Bezug auf die Nitrosoverbindungen im Allgemeinen noch die Frage zu beantworten übrig, welche Stelle des Radical Nitrosyl in diesen Verbindungen einnimmt. Der Verf. glaubt annehmen zu dürfen, dass es die Stelle eines ausserhalb des Radicals befindlichen Atomes Wasserstoff vertreten müsse. Man würde sonst nicht einsehen können, warum nur eins der beiden Radicale Aciglykolyl in der Diglykolamidsäure und nicht beide ein Atom Wasserstoff gegen Nitrosyl austauschen sollten, während andererseits bei der Annahme, dass extraradicaler Wasserstoff dadurch vertreten werde, es natürlich ist, dass nur einmal NO in die Verbindung eintritt, weil nur ein Atom extraradicaler Wasserstoff in der Diglykolamidsäure vorhanden ist. Es würde ferner auch unverständlich bleiben, dass die Triglykolamidsäure durch salpetrige Säure nicht eine ähnliche Umsetzung erfährt, wie die Diglykolamidsäure, während andererseits diese Indifferenz vollkommen erklärlich erscheint. Aus diesen Gründen giebt der Verf. daher der Nitrosodiglykolamidsäure die rationelle Formel

$$N\left\{\begin{matrix}C_2H_2O\\H\\C_2H_2O\\H\\NO\end{matrix}\right\}O$$

(*Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd. 138. Hft. 3. S. 300. Juni 1866.*)

Ueber die Einwirkung des salpetrigsauren Kalis auf salzsaures Triäthylamin und über die Trennung des Diäthylamins vom Triäthylamin,

von W. Heintz.

Das Verhalten der salpetrigen Säure gegen Triglykolamidsäure (vergl. den vorhergehenden Art.) erregte dem Verf. Zweifel an der Angabe Geuther's, dass Triäthylamin durch salpetrige Säure in Nitrosodiäthylin übergehe (*Centralbl. 1865. S. 1135*). Geuther hat das zu seinen Versuchen dienende Triäthylamin nur durch fractionirte Destillation gereinigt, wodurch jedoch bekanntlich diese Substanz durchaus nicht in reinem Zustande gewonnen werden kann, und es lag daher die Vermuthung nahe, bei den von Geuther ausgeführten Versuchen sei ein diäthylaminhaltiges Triäthylamin angewendet worden und ersterem allein sei die Bildung des beobachteten Nitrosodiäthylins zuzuschreiben.

Der Verf. destillirte zur Entscheidung dieser Frage eine concentrirte Lösung eines Gemisches von mit etwas Salpetersäure neutral gemachten salpetrigsaurem Kali und salzsaurem Triäthylamin, von dem er wusste, dass es noch eine kleine Menge von Diäthylamin enthielt. Beim Erhitzen dieser Mischung in einem Kolben bildeten sich Oeltropfen, die durch anhaltendes Kochen mit den Wasserdämpfen in die Vorlage übergetrieben werden konnten und nach dem Reinigen alle Eigenschaften des Nitrosodiäthylins zeigten. Der Rückstand in der Retorte wurde hierauf mit überschüssigem Natronhydrat destillirt, das Destillat in Salzsäure aufgefangen und die salzsaure Lösung eingedunstet. Es blieb hierbei eine bedeutende Menge reinen Salzes zurück, das alle Eigenschaften des salzsauren Triäthylamins besass. In dem Destillationsrückstande fand sich übrigens noch eine bedeutende Menge salpetrigsaures Kali, ein Beweis, dass es nicht etwa der Mangel an diesem Salze gewesen sei, der so bedeutende Mengen des Triäthylamins der Zersetzung entgehen liess.

Dieses auf diese Weise von Diäthylamin gereinigte salzsaure Triäthylamid destillirte der Verf. nochmals mit salpetrigsaurer Kalilösung. Die Erscheinungen hierbei waren von denen des ersten Versuchs mit dem unreinen Salze wesentlich verschieden. Das erhaltene Destillat hinterlässt, mit Salzsäure eingedampft, nur eine sehr geringe Menge Substanz, welche mit Natronlauge destillirt allerdings ein alkalisch reagirendes Destillat lieferte, das aber schon durch einige Tropfen Salzsäure übersättigt werden konnte. Mit Platinchlorid lieferte sie kleine Krystalle, die von denen des Triäthylammoniumplatinchlorids nicht zu unterscheiden waren.

Als dagegen der das salpetrigsaure Kali enthaltende Rückstand in dem Destillirkolben mit Natronhydrat gekocht wurde, entwickelten sich reichlich ammoniakalisch riechende Dämpfe, die in Salzsäure aufgefangen und in Platindoppelsalz verwandelt wurden. Letzteres besass alle Eigenschaften des Triäthylammoniumplatinchlorids und eine Bestimmung des Platins lieferte den Beweis, dass die in der Lösung d[e] salpetrigsauren Kalis unzersetzt gebliebene Basis frei war von Aet[h]

amin und Diäthylamin. (Gef. 32,05 p. c., berech. 32,21 p. c. Pt.) Wären noch geringe Mengen beider Basen vorhanden gewesen, so hätte der Platingehalt merklich höher ausfallen müssen, als die Rechnung für das Platintriäthylammoniumchlorid erfordert, während der Versuch vielmehr einen um fast 0,2 p. c. zu geringen Platingehalt lieferte.

Die Versuche lassen eine sehr bequeme Methode der Trennung des Diäthylamins von Triäthylamin erkennen. Man mischt die salzsaure Verbindung des Gemisches dieser beiden Basen mit einer concentrirten neutralen Lösung von salpetrigsaurem Kali, destillirt, und erhält so im Destillate Nitrosodiäthylin mit einer Spur Triäthylamin. Stellt man hieraus nach der von GEUTHER angegebenen Weise das reine Nitrosodiäthylin dar, löst man dasselbe in concentrirter Salzsäure, dampft ein und destillirt mit Natronlauge, so bekommt man reines Diäthylamin. Aus dem Rückstande im Destillirgefässe erhält man das Triäthylamin durch Destillation mit Natronlauge ebenfalls rein. Anwesendes Aethylamin ist ohne Einfluss, weil dasselbe durch salpetrigsaures Kali in Salpetrigsäureäther übergeht. (*Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd. 138. Hft. 3. S. 319. Juni 1866*).

Ueber Crotonsäure,

von CARL BULK.

Zur Darstellung der Crotonsäure bediente sich der Verf. des im Senföle vorkommenden Cyanallyls, das er nach WILL's Methode abschied und aus dem er auf dieselbe Weise wie WILL durch Erhitzen mit Kalilauge die Säure darstellte. (Vergl. *Centralbl. 1865. S. 70.*) Bei öfterem Schütteln genügt ein mehrstündiges Erhitzen des Gemenges von Cyanallyl mit überschüssiger Kalilauge in zugeschmolzenen Röhren auf 100° zur vollständigen Umwandlung in Crotonsäure. Letztere wird dann durch Destillation des gebildeten Kalisalzes mit wässriger Schwefelsäure gewonnen.

Aus concentrirten wässrigen Lösungen erhält man die Säure nicht in schönen Krystallen, dagegen bilden sich solche über Schwefelsäure, die sich nach Messungen von A. KNOP als durch Vorwalten von 0P tafelförmig erscheinende monoklinometrische Combinationen von 0P . — P∞ . + P∞ . — P . + mP auffassen lassen.

Zur Siedepunktsbestimmung wurde die aus Wasser krystallisirte und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Säure verwandt. Sie siedet constant bei 183° 8 (corrigirt 187°) und färbt sich dabei nur unbedeutend. Der Schmelzpunkt liegt bei 72°, der Erstarrungspunkt bei 70° 5. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet die Säure ziemlich stark, wobei sie eigenthümlich entfernt an Buttersäure erinnernd riecht. Durch volumetrische Bestimmung mittels normaler Natronlösung ergab sich, dass 1 Th. Crotonsäure bei 15° in 12,07 Th. Wasser löslich ist. Die Analyse bestätigte die Formel $C_4H_6O_2$ (gef.: 55,23 C, 7,20 H; ber.: 55,81 C, 6,98 H.)

Die Salze der Crotonsäure sind im Allgemeinen denen der Buttersäure sehr ähnlich. Das Natronsalz — durch Neutralisiren der freien Säure mit kohlensaurem Natron und Eindunsten gewonnen — bildet eine perlmutterglänzende, krystallinische nicht zerfliessliche, in Wasser leicht lösliche Masse. Von 97procentigem Alkohol erfordert ein Theil des Salzes bei 14° 72,6 Th. zur Lösung. Bei längerem Erhitzen des Salzes auf 100° nimmt dasselbe unter Entwicklung des Geruchs nach Crotonsäure an Gewicht ab, löst sich aber dann noch vollständig in Wasser auf, und die Lösung scheidet auch dann beim Kochen kein schwer lösliches basisches Salz ab. — Das Kalisalz ist zerfliesslich, und bildet gleichfalls eine strahlig krystallinische Masse. — Das Barytsalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich, und riecht in feuchtem Zustande wie das Kali- und Natronsalz nach Crotonsäure.

Die wässrige Lösung der Crotonsäure zersetzt bei gewöhnlicher Temperatur kohlensaures Zinkoxyd, die gebildete Lösung trübt sich kaum durch Alkohol, scheidet aber bei längerem Kochen ein weisses Pulver, wahrscheinlich ein basisches Salz ab. Beim Verdampfen im Wasserbade bleiben perlmutterglänzende Krystallschuppen, die sich in Wasser nur theilweise, leicht aber in wässriger Crotonsäure lösen. Essigsaures Bleioxyd erzeugt in wässrigem crotonsauren Natron einen weissen Niederschlag von crotonsaurem Bleioxyd, das in Wasser etwas schwerer löslich ist, als das entsprechende buttersaure Salz. Die Lösung setzt beim langsamen Verdunsten wasserklare, deutlich ausgebildete Krystalle ab, die beim Trocknen weiss werden.

Schwefelsaures Kupferoxyd giebt mit crotonsaurem Natron einen blaugrünen, Eisenchlorid einen orangefarbenen Niederschlag. Crotonsaures Silberoxyd ist ein weisser, käsiger, in heissem Wasser löslicher Niederschlag, der am Lichte sich leicht schwärzt. Aus der heiss gesättigten Lösung setzen sich beim Erkalten dendritische Krystalle ab, die beim Kochen mit Wasser nur sehr langsam unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzt werden. Die Formel dieses Salzes ist $C_4H_5AgO_2$ (gef.: 56,24, ber.: 55,95 p. c. Ag.)

Metallisches Zink löst sich in wässriger Crotonsäure zu crotonsaurem Zink auf, setzt man aber von Zeit zu Zeit etwas verdünnte Schwefelsäure zu, so geht die Crotonsäure nach und nach in Buttersäure über. Ebenso bildet sich Buttersäure durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässrige Lösung von Crotonsäure. Die so entstehende, auf bekannte Weise aus dem Zinke oder Natronsalze abgeschiedene, durch Behandlung mit wasserfreiem Kupfervitriol entwässerte und schliesslich rectificirte Säure hat alle Eigenschaften der gewöhnlichen Buttersäure. Sp. Gew. = 0,9850 bei 13° 5, Siedepunkt 165°, Erstarrungspunkt — 14°, Schmelzpunkt — 12°. Sie ist optisch unwirksam, sofern eine 25 Centimeter lange Schicht einer Lösung der Säure in 8 Th. Wasser keine Drehung der Polarisationsebene bewirkte. Auch die Analyse zeigte vollkommene Uebereinstimmung mit den von der Buttersäure geforderten Zahlen, und endlich waren auch alle von der Verf. untersuchte Salze der aus Crotonsäure dargestellten Butter-

in ihren Eigenschaften mit den Salzen der gewöhnlichen Buttersäure durchaus gleich.

Der Verf. hat sich ferner überzeugt, dass die aus künstlichem Cyanallyl dargestellte Crotonsäure im Wesentlichen dieselben Eigenschaften hat, wie die Säure aus dem Cyanallyl des Senföls.

Versetzt man eine wässrige Lösung der Crotonsäure mit Brom, so verschwindet Letzteres sehr schnell und die Flüssigkeit bleibt farblos. Eine solche mit Brom genau gesättigte Lösung hinterlässt beim Verdampfen im Wasserbade oder im leeren Raume über Schwefelsäure, ein Gemenge einer festen und einer syrupartigen, fortwährend Dämpfe von Bromwasserstoff aushauchenden Säure. Lässt man Bromdampf auf krystallisirte Crotonsäure einwirken, so entsteht nur die feste Säure. Durch Neutralisiren der in einer wässrigen Crotonsäurelösung von bestimmtem Gehalte mit Brom entstehenden Säuren mittels normaler Natronlauge überzeugte sich der Verf., dass bei Gegenwart von Wasser durch Substitution auch Bromwasserstoff gebildet wird, jedoch nicht in einem einer bestimmten Gleichung entsprechenden Verhältnisse, wahrscheinlich weil mit einer geringen Aenderung der Bedingungen verschiedene Mengen der bromreicheren festen und der bromärmeren syrupartigen Säuren entstehen. Die durch Umkrystallisiren gereinigte Säure bildet wasserhelle, dem monoklinometrischen Systeme angehörige Krystalle. Sie schmilzt bei 78°, erstarrt bei 75°5 und ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Eine Bestimmung des Bromgehalts entsprach eher der Dibromcrotonsäure als der Dibrombuttersäure (gef.: 65,72 p. c. Br.; ber. $C_4H_4Br_2O_2$: 65,57 nach $C_4H_6Br_2O_2$ 65,0 p. c. Br.), ohne dass jedoch der Verf. eine sichere Entscheidung fällen will.

Das in Wasser sehr leicht lösliche Natronsalz dieser Säure bildet perlmutterglänzende faserige Krystalle, das ebenfalls krystallinische Kalisalz ist zerfliesslich. Das Silbersalz ist ein weisser in Wasser nur schwer löslicher Niederschlag, der selbst kurze Zeit nach der Fällung von Salpetersäure nur theilweise aufgenommen wird. Beim Kochen mit Wasser wird der ganze Bromgehalt als Bromsilber ausgeschieden, während die überstehende Flüssigkeit eine stark saure Reaction annimmt.

Die neben der festen krystallinischen Säure sich bildende syrupartige Säure konnte auf keine Weise zum Krystallisiren gebracht werden. Auch ihr Natronsalz ist amorph und zerfliesslich, und das aus diesem durch Vermischen mit salpetersaurem Silberoxyd dargestellte gelblich weisse Silbersalz zersetzt sich sehr schnell. Die Analysen, die der Verf. mit der im leeren Raume getrockneten Säure ausgeführt führt hat, lassen es wahrscheinlich erscheinen, dass dieselbe der Hauptmasse nach Monobromcrotonsäure $C_4H_5BrO_2$ ist. (Gef.: 52,76 — 50,99 — 50,45 p. c. Br.; ber. nach $C_4H_5BrO_2$: 48,48 p. c. Br.) (*Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. 139. Hft. 1. S. 62. Juli 1866.*)

Ueber die Superiodide organischer Basen,

von William A. Tilden.

Vor einiger Zeit hat der Verf. verschiedene Verbindungen beschrieben, die sich als Superiodide der iodwasserstoffsauren Salze von verschiedenen organischen Basen betrachten lassen. (Vergl. *Centralbl. 1865. S. 993.*) Es ist ihm jetzt gelungen, ähnliche Verbindungen darzustellen, die aber an Stelle von zwei Atomen Iod Chlor enthalten. Diese Chloriodide besitzen keine so ausgezeichneten optischen Eigenschaften wie die entsprechenden Superiodide. Man erhält sie auf einfache Weise, indem man wässriges Chloriod zu einer sauren wässrigen Lösung des salzsauren Salzes der entsprechenden Basen hinzufügt. Hierbei fällt ein gelber Niederschlag, der schnell krystallinisch wird. Einige dieser Verbindungen kann man aus wässriger Salzsäure umkrystallisiren, die meisten erleiden jedoch hierbei eine Zersetzung, indem sich ölige Substanzen bilden, die der Verf. nicht weiter untersucht hat.

Teträthylammoniumchlorid, dessen Iodid sich bekanntlich noch mit zwei Atomen Iod zu einen Triiodid vereinigen kann, wurde in verdünnter Salzsäure aufgelöst, die Lösung schwach erhitzt und zu derselben hierauf wässriges Iodmonochlorid hinzugefügt. Nach einiger Zeit fielen grosse Krystallblätter nieder, die im Vacuum getrocknet und analysirt wurden. Die erhaltenen Zahlen führten zu der Formel $(C_2H_5)_4NCl_2I$ (Gef:. 4,264 N, 38,66 I. Ber.: 4,268 N, 38,71 I.) Diese Verbindung ist in verdünnter Salzsäure löslicher als in Wasser, indem letzteres eine Zersetzung veranlasst. Die Lösung giebt Reactionen, wie eine solche von Iodmonochlorid. Aus Iodkalium wird Iod in Freiheit gesetzt, Eisenoxydulsalze werden in Oxydsalze übergeführt und Zink löst sich langsam auf, indem zuerst Iod gefällt wird, das aber später wieder verschwindet. Baryt- oder Kalkwasser, das man der Lösung der in Rede stehenden Verbindung hinzufügt, macht gleichfalls Iod frei, das sich in einem Ueberschusse dieser Reagentien natürlich wieder auflöst.

Salzsaures Triäthylamin giebt auf gleiche Weise eine in feinen Nadeln krystallisirende Verbindung, die aber so unbeständig ist, dass man sie kaum in einem zur Analyse geeigneten Zustande erhalten kann. Die beständigste unter dieser Klasse von Verbindungen liefert jedenfalls das Caffeïn, aus welchem man sehr leicht unter denselben Bedingungen Krystalle, offenbar schiefe rhombische Prismen, erhalten kann. Dieselben wurden gleichfalls im Vacuum getrocknet und analysirt. Ihre Formel ist $(C_8H_{10}N_4O_2)Cl_2I$.

Chinin giebt einen gelben Niederschlag, der durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure in bestimmten Krystallen erhalten werden kann, jedoch nicht ohne dabei nicht unbedeutend dunkler zu werden. Die Lösung dieses Körpers giebt die schon oben erwähnten Reactionen.

Diese Iodide und Chloriodide stehen in ganz natürlicher Beziehung zu den Substanzen, die man durch Auflösen von Iod in Iodkalium, Iodnatrium und Iodammonium erhält, und die höchst wahrscheinlich

eine ganz ähnliche Constitution besitzen. Man kann sie daher, wie der Verf. meint, entweder von dem dreifachen Molekül der Iodwasserstoffsäure ableiten, wenn man das Metall dreiatomig annimmt:

Kaliumsuperiodid	$K'''I_3$
Ammoniumsuperiodid	$(NH_4)'''I_3$
Teträthylammoniumsuperiodid	$N(C_2H_5)_4'''I_3$
Teträthylammoniumchloroiodid	$N(C_2H_5)_4'''Cl_2I$
Caffeïnchloroiodid	$(C_8H_{10}N_4O_2H)'''Cl_2I$

oder man könnte sie auf das doppelte Molekül der Chlorwasserstoff- oder Iodwasserstoffsäure beziehen und ihre Formel dann folgendermaassen schreiben:

Kaliumsuperiodid	KaI.I.I.
Ammoniumsuperiodid	(NH_4)I.I.I.
Teträthylammoniumchloroiodid	$(C_2H_5)_4$N.Cl.Cl.I.

(*Journ. of the Chem. Soc. 2. Ser. 2. Vol. IV. p. 145. May 1866.*)

Notizen.

ANDERSON, Reinigung des Leuchtgases von Schwefelkohlenstoff durch grosse Mengen Ammoniakwasser. *(Journ. f. Gasbeleuchtung. Septbr. 1865. S. 282.)*

ANSELL, G. FR., Apparate zur Nachweisung schlagender Wetter. Dieselben beruhen auf der Diffusion des Kohlenwasserstoffgases in eine mit Luft gefüllte Kautschukkugel oder eine poröse Thonzelle. *(London Journ. of arts. Decbr. 1865. S. 352.)*

ARTUS, W. Vorschrift zu einer guten Buchdruckerfarbe. *(Polytechn. Journ. Bd. 178. S. 167.)*

BÉCHAMP, A., über die Benutzung des Nitroprussidnatriums zum Nachweisen von alkalischen Sulphüren in Mineralwässern. *(Compt. rend. T. 62. p. 1087. Mai 1866.)*

BEETZ, W., Ueber Wasserstoffentwickelung an der Anode. *(Poggendorff's Annal. Bd. 127. No. 1. S. 45. Januar 1866.)*

BEKETOFF, Untersuchung über die Ausscheidung einiger Grundstoffe durch andere. *(Zeitschrift für Chemie. Neue Folge. Bd. 1. Heft 10. S. 376.)*

BENZAN, E. L., Verbesserungen in der Gussstahlfabrikation. *(Polytechn. Journ. Bd. 179. S. 58 Jan. 1866.)*

BERTHELOT reclamirt gegenüber von DE WILDE (vergl. *Centralblatt 1865. S. 1022*) die Priorität für den Nachweis, dass die Bildung von Acetylen eine bei unvollkommener Verbrennung allgemein auftretende Erscheinung ist. *(Compt. rend. T. 62. p. 459. Févr. 1865.)*

v. BIBRA, Ueber einige Kupfererze aus der Algodonbai in Bolivien. Das so seltene Mineral Atakamit wird in dieser Gegend in enormen Quantitäten getroffen und bildet z. B. einen Gang für sich allein, nur gemengt mit wenigem Rothkupfererze. *(Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 96. Heft 4. S. 193.)*

BIZIO, J., Glykogen in wirbellosen Thieren. *(Compt. rend. T. 62. S. 675. Mars 1866.)*

BLANCHARD und CHATEAU, Ueber die Anwendung der Phosphorsäure und ihrer Salze zur Düngerfabrication. *(Ebend. p. 446. Févr. 1866.)*

BLOMSTRAND, C. W., Ueber das Niobium. *(Ebend. T. 61. p. 852. Novbr. 1865.)*

——— Ueber die Säuren der Tantalgruppe-Mineralien. *(Journ. f. prakt. Chem. Bd. 97. S. 37.)*

Boillot, über die Erscheinungen der Verbrennung (Verbrennen von brennbaren Gasen in Sauerstoff und Luft und umgekehrt Verbrennen von Sauerstoff oder Luft in brennbaren Gasen). *(Compt. rend. T. 62. p. 1028. Mai 1866.)*

Boussingault, Ueber die Salpeterlager von Tacunga. Ausführliche Beschreibung. *(Ann. de Chim. et de Phys. 4. sér. T. 7. p. 358. Mars 1866.)*

Breithaupt, A., Mineralogische Studien, Charakteristiken einer Anzahl neuer Mineralspecies. *(Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 1865. No. 36, 37, 38, 40, 41, 43, 47, 50 u. 1866. No. 4 u. 5.)*

Brönner's neuer Sparbrenner für Steinkohlengas unterscheidet sich dadurch, dass der Gasdruck beim Durchströmen beträchtlich vermindert wird, und die Ausströmungsöffnung verhältnissmässig weiter ist. Dadurch wird eine vollständigere Abscheidung von festem Kohlenstoff vor der Verbrennung desselben zu Kohlensäure erzielt. Die Flamme ist bei gleichem Gasvolum grösser, allerdings auch wegen geringerer Hitze gelber, als bei den gewöhnlichen Brennern. Im Mittel beträgt die Ersparniss an Leuchtgas 50 p. c. *(Notizbl. 1866. No. 9.)*

Brunet und Jais' Verfahren zur Verarbeitung von Kleber und Eiweiss auf flüssige und feste Hefen. *(Bayerisches Kunst- u. Gewerbebl. S. 612. 1865.)*

Brewster, Notiz über die Geschichte der Spectralanalyse, Mittheilung über die schon vor den Arbeiten von Bunsen und Kirchhoff bekannt gewesenen Resultate über diesen Gegenstand. *(Compt. rend. T. 62. S. 17. Janv. 1866.)*

Buchner, Ueber einen neuen rothen Farbstoff aus der Faulbaumrinde. Derselbe ist wahrscheinlich ein Zersetzungsproduct des Rhamnoxanthins durch die Wärme, und ist dem Alizarin sehr ähnlich, aber nicht damit identisch. *(Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 96. Heft 5. S. 271.)*

———— O., Neue Petroleumlampe, welche auch bei eingedrehter Flamme geruchlos brennt (Construction von Heller und Habernicht in Giessen). *(Polytechn. Journ. Bd. 180. S. 297. Mai 1866.)*

Bunsen, R., Ueber die Erscheinungen beim Absorptionsspectrum des Dydims. *(Poggend. Ann. Bd. 128. S. 100. Juni 1866.)*

Chenot, E. C. A., Hohöfen zur unmittelbaren Erzeugung von Stabeisen und Stahl. *(Armengaud's Génie ind. p. 177. Mars 1866. — Polytechn. Journ. Bd. 180. S. 363. Juni 1866.)*

Des Cloizeaux, Neue Untersuchungen über die optischen Eigenschaften natürlicher und künstlicher Krystalle, und über die Veränderungen, welche diese Eigenschaften unter dem Einflusse der Wärme erleiden. *(Compt. rend. T. 62. p. 987 et 1063. Avril et Mai 1866.)*

Danckwerth, L.,* beobachtete, dass Messing und Eisen in der Hitze leicht von Fettsäuren, am meisten von Oleïnsäure angegriffen werden; eine messingene Schwimmerstange eines Dampfkessels, auf welchem Oleïnsäure verdunstet wurde, hatte sich nach einer gewissen Zeit in eine poröse Kupferstange verwandelt, welche in ihrer Mitte einen dünnen Messingdraht eingeschlossen enthielt. *(Dingler's polytechn. Journ. Bd. 137. S. 313. Febr. 1866.)*

Daubrée, Synthetische Versuche über Meteoriten. *(Compt. rend. T. 62. p. 200, 369 et 660. Janv., Févr. et Mars 1866.)*

———— Meteorite am 30. Mai in der Gegend von Saint-Mesmin gefallen. *(Ebend. p. 1305. Juin 1866.)*

Delavaud, C., Ueber Atomicität. *(Bull. de la Soc. Chim. p. 421. Décbr. 1865.)*

Desinfection von Senkgruben nach dem Müller-Schür'schen Systeme. Das Desinfectionsmittel ist ein Pulver aus 20—35 Th. gebranntem Kalke und 2 Th. trockner Holzkohle. Dazu hat W. Reinecke einen selbstthätigen Streuapparat construirt. *(Polytechn. Journ. Bd. 178. S. 72.)*

* Nicht Danskwerth wie Centralbl. 1865. S. 734 zu lesen.

Deville, Ch. Sainte-Claire, spricht in einer Notiz die Meinung aus, dass Houzeau (vergl. *Centralbl. 1866. S. 48)* die Genauigkeit der ozonometrischen Messungen mittels des Schönbein'schen Iodstärkepapiers unterschätzt habe. *(Compt. rend. T. 61. p. 1150. Décbr. 1865.)*

Dietrich, E., Ueber die gasvolumetrische Analyse mit besonderer Berücksichtigung der Kohlensäurebestimmung; enth.: eine Tabelle für die Gewichte von 1 C.-C. Kohlensäure in Milligr. bei 720—770 Mm. Bar. und bei 10—25°; ferner Tabelle über die Absorption der CO_2 und ClH und dergl. *(Zeitschrift f. analyt. Chem. S. 141. 1865.)*

Dollfuss, Mieg & Co. in Mülhausen, Verfahren zur Verbesserung des im Handel, Garancins mittels Entsäuerung desselben. *(Armengaud's Génie industr. p. 160. Mars 1866.)*

Duchemin's Kohlenzinkkette ist eine Combination von Kohle, Eisenchloridlösung vorkommenden (52° B.), Zink und angesäuerter Kochsalzlösung. *(Annal. du Génie civile. Juillet 1865.)*

Dupré, Ueber die Anzahl der in der Einheit des Volumens enthaltenen Moleküle. *(Compt. rend. T. 62. p. 39. Janv. 1866.)*

———— A. und P., Ueber ein Gesetz, welches die Vereinigung der einfachen Körper bestimmt, und über die Anziehung auf kleine Entfernungen. *(Ebend. p. 791. Avril 1866.)*

Eggertz, V., Bestimmung des Kieselgehaltes im Eisen. *(Berg- u. Hüttenmänn. Zeitg. No. 45 u. 46. 1865.)*

Erxner und Koertsch, Frauenquelle in Baden. *(Wien. Akad. Ber. Bd. 52. S. 273. Juli 1861.)*

Galy-Cazalat, Umwandlung grosser Roheisenmassen in homogenen und blasenfreien Gussstahl (durch entkohlenden Luft-, bez. Wasserdampfstrom) und Giessen des Stahls unter hohem Drucke. *(Compt. rend. T. 62. p. 87. Janv. 1865.)*

Gaudin, A., Verfahren zur Behandlung des Stab-, Stahls und Gusseisens. Durch Mischung von Braunstein mit dem Brennmateriale wird eine höhere Hitze erzeugt. *(Armengaud's Génie industr. 1865. S. 232.)*

———— Molecular-Morphogenie einiger organisch-mineralischen Substanzen. *(Compt. rend. T. 62. p. 423. Févr.)*

Gentele, J. G., Ueber Vorrichtungen zum Schlämmen der Kreide. *(Polyt. Journ. Bd. 178. S. 225.)* — Ueber einige Alkohole *(Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 96, Heft 5. S. 293.)* — Ueber die Milchsäuren *(Ebend. S. 295.)* — Ueber die Aepfelsäure, Bernsteinsäure und Maleïnsäure *(Ebend. S. 299.)* — Ueber die Dicyansäure *(Ebend. S. 301).* — Ueber Chrom-Schwefelcyanammonium *(Ebend. S. 304).* Ueber Brodie's sog. Hyperoxyde organischer Säureradicale *(Ebend. S. 305).* — Ueber Buttlerow's Pseudoharnstoff *(Ebend. S. 306).* — Ueber Xenol und Toluol *(Ebend. S. 309).* — Ueber die Bildung der der Ameisensäure homologen Säuren *(Ebend. S. 310).* In allen diesen Mittheilungen zeigt der Verf., wie die Verhältnisse der genannten Körper (Umsetzungen, Isomerien etc.) sich nach seinen Formeln schreiben und erklären lassen, ohne wesentlich neue Thatsachen dabei anzuführen.

Gerlach, Das gewässerte Zinnchlorid. *(Polytechn. Journ. Bd. 178. S. 59.)*

Gernez, D., Uebersättigte Lösungen. *(Compt. rend. T. 61. p. 847.)*

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Banden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 42. Neue Folge. 11. Jahrg. 5. September 1866.

Inhalt. Ueber Theerfarben. — Chemische Untersuchung von Schafexcrementen bei gleicher Nahrung der Thiere und verschiedenem Nähreffect, von Prof. Dr. E. Reichardt in Jena. — Litterarische Neuigkeiten.

Ueber Theerfarben.

I. Zur Fuchsinfabrikation, von Dr. R. Brimmeyr. Früher vom Verf. (*Centralbl. 1865. S. 754*) gewonnene Resultate wurden, noch an fabrikmässigem Materiale geprüft; und besonders auf das Verhalten der arsenigen Säure Rücksicht genommen und versucht dieselbe zum grössten Theile wohlfeil wieder zu gewinnen.

Der Verf. wandte zu seiner Untersuchung ein Rohmaterial an welches durch Erhitzen von 11 Th. Anilin und 16 Th. syrupöser Arsensäure in gusseisernen Retorten dargestellt worden und wobei gegen 40 p. c. Anilin der Reaction durch Destillation entgangen waren. Der Verf. erwähnt an dieser Stelle, dass das Reacctionsprodukt stets geringere oder grössere Mengen Anilin zurückhält und bei gut geleiteter Operation nicht über 2 p. c. darin enthalten sein dürfen. Ferner theilt der Verf. mit, dass der unlösliche Rückstand des Reactionsproductes nach nochmaligem Auskochen mit Salzsäure und Wasser 10 p. c. vom Gewichte der Rohmasse beträgt. Durch Versuche wurde festgestellt, dass die vereinigten wässrigen Auszüge der Rohschmelze nach dem Sättigen mit kohlensaurem Kalke und Filtriren enthielten:

18,6 p. c. (vom Gewichte der Rohmasse)	arsenige Säure.
3,6 - - - - -	Arsensäure.
2,8 - - - - -	Kalk. (CaO)

Nach wiederholtem Auswaschen, ohne weitere Prüfung der Waschwasser, enthielt der Rückstand noch 16,38 Arsensäure, 2,86 p. c. arsenige Säure.

30 Gr. Fuchsinschmelze unter Zusatz von Kalkmilch mit kochendem Wasser behandelt, enthielten nach Abscheidung des Farbstoffes durch Krystallisation und nach Sättigung mit Kreide und Filtration, 4,43 Gr. AsO_3 und 0,258 CaO, die Waschwasser noch 0,1 Gr. AsO_3. — Der Verf. bestätigt die schon von Bolley angeführte Beobachtung, dass diese Laugen Ammoniaksalze enthalten, und die durch diese herbeigeführten Löslichkeit des arsenig- und arsensauren Kalkes. Er stellte durch Versuche fest, dass durch längeres Kochen obiger Flüssigkeit mit Kalkmilch zwar alle Arsensäure, nicht aber alle arsenige Säure gefällt wird.

Es ist dies insofern von Bedeutung, als aus gesundheitspolizeilichen Rücksichten die Fabricanten von Anilinfarben gehalten sind, die Säuren des Arsens auf eine unschädliche Weise zu beseitigen und alle vorgeschlagenen Mittel, die abfliessenden Mutterlaugen von denselben zu befreien, sich als ungenügend erwiesen haben. Der Verf. macht den Vorschlag, nach geschehener Sättigung der Laugen durch Kalk die Mutterlauge abzudampfen. Ferner schlägt der Verf. vor, die Fuchsinschmelze in ihrem 4—5fachen Gewichte Wasser zu lösen und so lange Kreide oder Marmorpulver zuzusetzen, bis ein herausgenommener Tropfen beim Erkalten auf einem Uhrglase beinahe farblos erscheint. Der Zusatz von kohlensaurem Kalk bietet den Vortheil alle arsenige Säure in Lösung zu bringen, während durch blosse Behandlung mit Wasser ein Theil dieser Säure sich beim Erkalten ausscheidet oder gar nicht in Lösung geht. Der Verf. wendet $^1/_3$ vom Gewichte der in der Schmelze repräsentirten Arsensäure an und lässt stehen, bis alle Kohlensäure entwichen ist. Die heisse Lösung wird in Krystallisationsgefässe filtrirt und zum Erkalten hingestellt.

Nach einem oder zwei Tagen wird die Flüssigkeit in Abdampfwannen abgezogen und mit einer dem Kalkgehalte entsprechenden Menge Schwefelsäure entweder gleich versetzt oder erst nachdem man durch Zusatz von einem Ueberschusse kohlensauren Kalkes den grössten Theil der Arsensäure gefällt hat. Die Wahl zwischen diesen beiden Verfahrungsarten hängt von dem Ermessen des Fabricanten ab, der zwischen zwei Uebeln für das geringste sich zu entscheiden hat. Bei ersterer umgeht man, bei grösserem Verbrauche an Schwefelsäure, die Operation des Decantirens von dem gefällten arsensauren Kalke, man gewinnt auch dabei wieder einen Theil der Arsensäure, nebst der grössten Menge der arsenigen Säure. Sobald noch Zusatz von Schwefelsäure erwärmt wird, scheidet sich schwefelsaurer Kalk rasch ab, die Flüssigkeit wird in andere Concentrationspfannen decantirt, welche terassenförmig übereinander gestellt sein können. In jedem Kasten oder Pfanne scheidet sich eine dem Concentrationsgrade entsprechende Menge arseniger Säure in Pulverform ab. Das Endresultat ist eine concentrirte Lösung von Arsensäure, gebunden zum Theil an Anilin Farbstoff, Ammoniak. Man kann daraus nach dem Sättigen mit Soda das Anilin abdestilliren, den Farbstoff isoliren und ziemlich reines arsensaures Natron gewinnen.

10 Lit. Waschwasser in der Kälte mit 500 Gr. Marmorpulver be-

handelt und filtrirt, enthielten 317 Gr. AsO_5 und 176,5 CaO, welche zur Sättigung 300—305 Gr. Schwefelsäurehydrat erforderten. Nach Entfernung des schwefelsauren Kalkes wurde beim Eindampfen ein reichlicher Niederschlag von arseniger Säure erhalten, der 5—700 Gr. betragen konnte.

Bei dem zweiten Verfahren hat man vorzüglich die gänzliche Bindung aller Säuren an Kalk und die Wiedergewinnung des in die Schmelze eingeschlossenen Anilins im Auge.

Die weitere Behandlung der durch diese Operationen erhaltenen Anilinsalze bietet keine Schwierigkeit. Der Verf. zersetzt sie durch Aetznatron oder Ammoniak, und gewinnt so Rosanilin, welches er in Salz- oder Schwefelsäure aufnimmt. Je nach dem Säurequantum erhält man Fuchsin von mehr oder minder violettem Tone.

Der Verf. beschreibt hierauf ein in dem Rohfuchsin enthaltenes Harz, mit schwach basischen Eigenschaften, aus welchem Nicholson das Chrysanilin dargestellt hat. Der Verf. stellte aus diesem Harze einen Farbstoff dar, der identisch mit dem von Renard und Franci in den Handel gebrachten ist. Er löste zu dem Zwecke das Harz in Salzsäure und erhitzte diese Lösung mit Zinkabfällen, bis die Flüssigkeit eine schöne gelbe Farbe angenommen hatte. Die erkaltete und filtrirte Flüssigkeit wird mit Ammoniak versetzt, bis ein pulvriger Niederschlag entsteht. Dieser stellt trocken ein ziegelrothes Pulver dar, wenig löslich in Wasser, leichter löslich in verdünnten Säuren und vollkommen löslich in Alkohol. Wird dieser ziegelrothe Niederschlag längere Zeit mit einem Ueberschusse von Ammoniak digerirt, so verwandelt er sich in ein grüngelbes Pulver, welches Aehnlichkeit mit dem Chrysanilin zeigt.

Der Verf. giebt hierauf Notizen über die Ausbeute bei der Fuchsinbereitung.

A. Während halbjährigen Betriebes waren in Arbeit genommen:

68998 Kilo Anilin. —

98439 Kilo syrupöser Arsensäure. (60—63 p. c. wasserfreier AsO_5 enthaltend.)

Es entgingen der Reaction durch Destillation 23951 Kilo Anilin und wurden erhalten:

102721 Kilo Schmelze. Charge der Retorten 15 Kilo Anilin auf 22 Kilo Arsensäure.

a) Verhältniss des in Arbeit genommenen Anilins zu dem verflüchtigten 100 : 34,7;

b) Verhältniss des verbrauchten Anilin zur Arsensäure 45,7 : 100;

c) - - - - - Rohmasse 43,8 : 100.

B. Bei einer anderen Operation wurden die Retorten mit 20 Kilo Anilin auf 16 Arsensäure gefüllt, es wurden dabei erzielt:

a) Verhältniss des in Arbeit genommenen zum verflüchtigten Anilin 100 : 36,87;

b) Verhältniss des verbrauchten Anilins zur Arsensäure 39,45 : 100;

c) - - - - - Rohmasse 40,7 : 100.

C. Endlich wurden Retorten mit 20 Kilo Anilin auf 35 K. Arsensäure beschickt:

a) Verhältniss des in Arbeit genommenen zum verflüchtigten Anilin 100 : 39,1;

b) Verhältniss des verbrauchten Anilins zur Arsensäure 34,8 : 100;

c) - - - - - Rohmasse 33,8 : 100.

Der Verf. wiederholte nun diese Versuche in kleinerem Maassstabe — und suchte durch Abänderung des Verhältnisses zwischen Arsensäure und Anilin, sowie durch Einhalten verschiedener Temperaturen, die günstigsten Bedingungen für die Fuchsinbereitung zu finden. Durch diese Versuche zu keinem bestimmten Resultate gelangt, glaubt der Verf. in nachstehenden Zahlen die glücklichsten Bedingungen für die Fuchsindarstellung hinstellen zu können.

1. Ueber freiem Feuer: AsO_5 (60 p. c.) 100 Gr.; Anilin 68 Gr.
$a = {}^{100}/_{36{,}7}$, $b = {}^{43}/_{100}$, $c = {}^{41}/_{100}$;
2. Ueber freiem Feuer: AsO_5 (60 p. c.) 100 Gr.; Anilin 58,6 Gr.
$a = {}^{100}/_{30{,}7}$, $b = {}^{40{,}6}/_{100}$, $c = {}^{40{,}6}/_{100}$;
3. Oelbad 200—210°: AsO_5 (60 p. c.) 100 Gr.; Anilin 58,6 Gr.
$a = {}^{100}/_{27{,}3}$, $b = {}^{43{,}6}/_{100}$, $c = {}^{40}/_{100}$.

2. Verbessertes Verfahren zur technischen Darstellung von Anilin, von Dr. Brimmeyr. Die von Kremser (*Centralbl. 1865. S. 1074*) angegebene Reaction zwischen Nitrobenzin und Zinkstaub brachte den Verf. auf den Gedanken, den schwer zu beschaffenden und theuren Zinkstaub durch Eisen zu ersetzen. Zwar hatte schon Kremser durch Wasserstoff reducirtes Eisen in Vorschlag gebracht, aber dieses Material konnte wegen seines hohen Preises von keiner allgemeinen technischen Bedeutung werden. Günstige Resultate erhielt der Verf. durch Pulver von Schmiede- oder auch Gusseisen. Die Reduction des Nitrobenzin gelang noch sehr gut mit Pulver, welches durch ein Sieb von ${}^{9}/_{10}$ Mm. Maschenöffnung geschlagen worden.

1) 20 Pfd. Nitrobenzin, 15 Pfd. Eisenpulver, beide Stoffe mit angesäuertem Wasser (2—2,5 p. c. Salzsäure vom Gewichte des Nitrobenzin) während zwei Tage in Berührung geblieben — gaben durch Destillation 11,96 Pfd. Anilin.

2) 40 Pfd. Nitrobenzin, 60 Pfd. Eisenpulver, wie 1., aber 3 Tage digerirt, gaben 24 Pfd. Anilin.

Es wurden somit mehr denn 60 p. c. Anlin vom angewendeten Nitrobenzin erhalten. Die Qualität des Productes liess im Vergleiche zu dem nach der Béchamp'schen Methode dargestellten Nichts zu wünschen übrig, wie die mit demselben bereiteten Fuchsinschmelzen zur Genüge erwiesen.

3. Lucas' Anilinschwarz, von Dr. M. Vogel. Das neuste und beste Anilinschwarz kommt unter dem Namen Noir d'Aniline-Lucas — Anilinschwarz-Lucas — in den Handel, während es die Engländer Petersen's-Anilin-Black nennen. Dieses interessante Product wird als schwarze Druckfarbe von F. Petersen in St. Denis, Villeneuve la Garenne fabricirt, eine Firma, an die der Erfinder Lucas sein Geheimniss abtrat. Lucas, der längere Zeit Colorist in einer bedeutenden Fabrik Rouens war, machte bereits 1863 seine wichtige Entdeckung und brachte sie

bei den schwarz zu bedruckenden Zeugen schon längst in Ausübung, ohne das Geheimniss irgendwie zu verrathen. Vielmehr schloss er später mit dem Fabricanten F. Petersen in Schweizerhalle und St. Denis einen Vertrag ab, wonach dieser die Herstellung und den Verkauf des Anilinschwarz-Lucas übernahm. Die werthvollste Eigenschaft desselben ist die, dass es bereits als Farbe besteht und zu seiner vollständigen Entwickelung nur einer geringen Oxydation bedarf. Als flüssige schwarze Masse in den Handel kommend, braucht es nur mit Stärke verdickt, aufgedruckt und oxydirt zu werden, um dem Zeuge die brillantesten Nüancen zu verleihen. Bis jetzt bekam der Drucker von den chemischen Fabriken nur das salzsaure Anilin geliefert und die lästige Präparation der schwarzen Farbe war ihm vorbehalten; jetzt fallen die Uebelstände für den Coloristen weg, er bekommt ein fertiges Product geliefert. Das Anilinschwarz-Lucas übertrifft durch seine vortheilhaften Eigenschaften, Schönheit und Solidität alle ähnlichen schwarzen Farben und vor Allem das so beliebte Garancinschwarz. Die Einfachheit in seiner Anwendung und der dazu gehörigen Geräthschaften, die Billigkeit, Aechtheit und Schönheit der vollständig entwickelten Farbe lassen voraussehen, dass das neue Schwarz, wie dies wirklich in Manchester und in Mülhausen geschehen, Sensation erregen wird.

Gebrauchsanweisung. Man nehme auf 1 Th. Anilinschwarz 8, 10, 12, 15 Th. Stärkekleister. Dieser grosse Spielraum bei der Verdickung ist vorsätzlich angegeben, um hervorzuheben, dass die Concentration der Farbe von dem Stoffe abhängig ist, von der Tiefe der Gravure und besonders von dem Drucksystem. Da das Schwarz an der Luft von selbst oxydirt, wird es nicht gedämpft. Eine Beschleunigung der Oxydation tritt ein, wenn die Stücke in einem etwas feuchten Raume bei einer Temperatur von 30—35° aufgehängt werden. Die Degummirung geschieht kalt, lauwarm oder warm in alkalischen oxydirenden Bädern. Als Muster einer Degummirung mag ein 30° warmes Bad, enthaltend 2—10 Gr. krystallisirte Soda, je nach der Quantität des Farbstoffes auf dem Zeuge, dienen. Es sollen keine stählernen Rakeln, sondern Compositionsrakeln für die Walzen angewandt werden. Auf diese Weise können 500 Meter gedruckt werden, ohne an die Rakel zu rühren. Die Unterlagtücher werden, wenn sie nicht geschützt sind, von dem Schwarz angegriffen; dies ist der einzige Uebelstand bei der Application der neuen Farbe und solche Uebelstände existiren fast für jedes Druckpräparat. Wenn man die Unterlagtücher vor dem Drucke in essigsaures Blei legt, bleiben sie unversehrt, denn das wenige Schwarz, welches sich durchdrückt, greift nicht an und die Unterlagtücher können leicht gereinigt werden. Von Manchester aus wird empfohlen, die Tücher durch eine Sodalösung zu ziehen. Das Schwarz hat bereits seine Anwendung auf Artikel wie Moleskin, Doublures, Chinées, Fondblancs etc. gefunden.

Anilin-Olive. 1 Th. holzessigsaures Eisen à 10° B., 1 Th. Anilinschwarz-Lucas und 10 Th. Stärke geben ein Applicationsolive, welches alle Eigenschaften des Schwarz besitzt und die Aufmerksamkeit der Fabricanten verdient.

Anilin-Orange. Neben dem Anilinschwarz wird essigsaures Bleioxyd aufgedruckt. Man lässt das Schwarz 2—3 Tage sich oxydiren, degummirt in Sodawasser, wodurch das Schwarz hervortritt und das Bleioxyd fixirt wird. Nun passirt man durch doppelt-chromsaures Kali und alsdann durch kaustischen Kalk, um das Chromgelb oder vielmehr Orange zu entwickeln.

Die einzige Concurrenz könnte dem Anilinschwarz-Lucas nur das Anilinschwarz von LIGHTFOOT und LAUTH bereiten, denn dieses ist einmal allgemein eingeführt und wird sowohl von Walzendruckereien als auch von Handdruckereien schon seit längerer Zeit so schön fabricirt, dass man diesen Artikel jetzt allgemein trägt. Allein wie hervorgehoben, das Schwarz von LUCAS ist für den Drucker einfacher, weil er das Schwarz von LIGHTFOOT und LAUTH kurz vor der Application bereiten muss; dieselben Uebelstände bez. der Unterlagtücher beim Walzendruck hängen den letzteren Verfahrungsweisen an, und schliesslich ist das Lucasschwarz auch noch das billigste.

Den Ausschlag giebt noch, dass man das Lucasschwarz auch zum Stück- und Strangfärben verwenden kann. Man löst 1 Th. Lucasschwarz in 10 Th. Wasser so gut wie möglich, nimmt von dieser Lösung soviel als nöthig ist, einen Strang gehörig einzutränken, ringt denselben aus und setzt wieder etwas von der Auflösung zu. Die einzelnen Stränge werden alsdann 2—3 Tage an die Luft gesetzt und nun durch ein Bad von Soda gezogen, gespült und getrocknet. Das Schwarz, auf diese Weise gefärbt, kann dem Färber höchstens 25—30 Cent. zu stehen kommen und er hat ein durchaus ächtes Schwarz. Gegenwärtig steht der Preis des Anilinschwarz von LUCAS auf 20 Sgr. pr. Pfd. bei Abnahme grösserer Quantitäten. (*Die Entwickelung der Anilin-Industrie v. Dr. M. Vogel. Leipzig 1866.*)

4. In Wasser lösliches Anilinblau, nach Dr. MAX VOGEL. Der Verf. zog gleiche Mengen von mit concentrirter Schwefelsäure behandelten Farbeproben mit Wasser total aus, brachte die Auszüge auf gleiche Verdünnung und untersuchte dieselben colorimetrisch. Er erhielt dadurch allerdings nicht das absolute, sondern nur das relative Verhältniss der löslich gewordenen Mengen und auch nur in annähernder Genauigkeit, doch sind die Resultate für die Praxis vollständig ausreichend. Wir stellen im Folgenden die Versuche und Resultate zusammen. Die nach der ersten Methode erhaltene Lösung diente als Normallösung; von den Proben wurde stets soviel genommen, dass immer das gleiche Gewicht Bleu de Lyon darin war.

I. 10 Grm. Bleu de Lyon wurden vorsichtig in ein Kölbchen eingetragen, worin sich 50 Grm. concent. Schwefelsäure von 66° B. befanden; das Kölbch. wurde im Oelbade eine Stunde auf 150° erhitzt, dann eine Probe genommen und erkalten gelassen. — Normallösung.

II.	Ebenso; nur wurde 2 Stunden auf 150° erhitzt	Enthielt 150 p. c. weniger in Wasser lösl. Blau als die Normallös.		
III.	Ebenso; nur wurde 3 St. auf 150° erhitzt	Enth. 200 p. c. wenig.		
IV.	- - - 4 - - - - -	-	650	- -
V.	- - - 5 - - - uud in der 6. Stunde auf 180° erhitzt	-	1500	- -
VI.	Die Mischung 1 schnell auf 150° erhitzt, dann erkalten gelassen	-	50	- mehr.
VII.	Die Mischung 1 Stunde auf 130° erhalten	-	50	- -
VIII.	3—4 Stunden auf 130° erhitzt	-	50	- -
IX.	Die nämliche Mischung auf 120° erhitzt, dann vom Feuer	-	800	- weniger
X.	No. IX auf 130° erhitzt, dann erkalt. gelass.	-	50	- mehr.
XI.	No. X einige Stunden auf 130° erhitzt	-	50	- -
XII.	Das nämliche Gemisch auf 130° 8—9 Stunden erhitzt	-	50	- -
XIII.	1 Th. Blau, 4 Th. Schwefelsäure von 66° B. auf 130° erhitzt	-	50	- -
XIV.	Ebenso, aber $1^1/_2$ Stunden lang auf 150° erhitzt (Nicholson)	-	50	- -
XV.	1 Th. Blau, 8 Th. Schwefelsäure von 66° B. circa $1^1/_2$ St. auf 130—140° erh. (Gilbee)	-	100	- -
XVI.	1 Th. Blau, 8—10 Th. Schwefels. von 66° B. 10—15 St. auf 130° erhitzt	-	100	- -
XVII.	1 Th. Blau, 20 Th. Schwefelsäure v. 66° B. 1 Stunde auf 130° erhitzt	-	100	- -
XVIII.	1 Th. Blau, 8 Th. rauchende Schwefels. circa 6 St. auf 130° erhitzt.	-	300	- -
	Das Blau war in Wasser vollständig löslich.			

Es ergiebt sich daraus, dass bei längerem Erhitzen eines Gemisches von Bleu de Lyon und Schwefelsäure auf 150° die Löslichkeit des Blaues in Wasser abnimmt, wohl weil bei der hohen Temperatur die immer concentrirter werdende Schwefelsäure störend einwirkt; denn der vom Wasser gelassene Rückstand ist nicht mehr völlig in Alkohol löslich. Es ist gleichgültig, ob man ein Gemisch von 1 Th. Bleu de Lyon und 5 Th. Schwefelsäure schnell auf 150° erhitzt, dann erkalten lässt oder es momentan bis auf 130° bringt oder längere Zeit auf letzterer Temperatur erhält. In jedem Falle wird bei diesen Operationen mehr Farbstoff, circa 50 p. c. mehr, in Wasserblau verwandelt als durch das Experiment I. Wenn man dasselbe Gemisch nur bis auf 120° erwärmt, so wandelt sich wenig oder gar nichts in Wasserblau um. Bei einer Concentration der angewendeten Schwefelsäure von 66° B. beginnt also bei 130° erst die eigentliche Reaction. Nicholson's Methode (XIV) ist nicht besser als die Probe I, auch XIII ist nicht empfehlenswerth. No. XIV (Vogel), XVI (Gilbee) und XVII (Bolley) kommen sich nahe gleich und übertreffen alle anderen Methoden. Anwendung von mehr Schwefelsäure als 4—5 Th. befördert also die Verwandlung.

Rauchende Schwefelsäure, bei 130° in dem angegebenen Verhältnisse angewendet, verwandelt alles Blau in Bleu soluble. (*Die Entwickelung der Anilinindustrie von Dr. Max Vogel, S. 71 ff.*)

Jacobsen bemerkt hierzu Folgendes: die Anwendung der rauchenden Schwefelsäure zum Löslichmachen des Anilinblaues ist den Fabricanten nicht unbekannt. Man verfährt dabei in der Praxis im Allgemeinen folgendermaassen: 1 Th. gut ausgetrocknetes Anilinblau wird in einer Porzellanschale mit 4—6 Th. rauchender (Nordhäuser) Schwefelsäure, unter beständigem Rühren mit einem starken Glasstabe oder Porzellanspatel übergossen, die Masse ganz allmälig bis auf 120—130° erwärmt, ohne dass man dabei mit dem Rühren aufhört, und diese Temperatur so lange eingehalten (circa 1—2 Stunden), bis die Masse als ein gleichmässiger, keine freien Körnchen von Anilinblau zeigender Syrup erscheint und eine herausgenommene kleine Probe in ein Kölbchen mit einer zur Neutralisation der Schwefelsäure mehr als ausreichenden Masse einer Lösung von kohlensaurem Natron in Wasser gebracht und zum Kochen erhitzt, sich möglichst völlig löst. Wenn dies der Fall ist, giesst man die Masse in eine grössere Porzellanschale, welche eine ausreichend grosse Quantität (kalkfreien) Wassers enthält, unter den nöthigen Vorsichtsmaassregeln, d. h. portionsweise und unter Umrühren des Wassers ein, erhitzt das Ganze noch einmal kurze Zeit, lässt gut absetzen, decantirt von dem etwa vorhandenen ungelösten Anilinblau, der geringen Menge verkohlter Farbe und Unreinigkeiten, und neutralisirt die klare Flüssigkeit nach dem Erkalten möglichst genau mit kohlensaurem Natron. Das lösliche Blau fällt dann zu Boden; die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen, der Farbstoff gesammelt, gut ausgepresst und getrocknet. Obgleich die Behandlung mit rauchender Schwefelsäure durch Zerstörung eines Theiles des Anilinblaues, einen Verlust mit sich bringt, und abgesehen von dem durch Waschen nicht entfernbaren Antheile von schwefelsaurem Natron im Bleu soluble (weil letzteres ja selbst im Wasser löslich ist), erhält man eine grössere Ausbeute an löslichem Anilinblau, als man unlösliches Blau in Arbeit genommen. Es rührt dies daher, dass man in Wasser lösliches Anilinblau nicht, wie bisher angenommen, als eine lösliche Modification des unlöslichen Anilinblaues, sondern, analog dem indigschwefelsauren Natron, als anilinschwefelsaures Natron zu betrachten hat. (A. W. Hofmann, der diese interessante Thatsache festgestellt, aber die Arbeiten über diesen Gegenstand bisher noch nicht veröffentlicht hat, gestattet dem Verf., derselben Erwähnung zu thun.) Je nachdem man die Operation mit mehr oder weniger Vorsicht geleitet, je nachdem man ein rothstichiges oder grünstichiges, ordinäres oder feines Anilinblau in Arbeit genommen, fällt das lösliche Blau mehr oder minder gut, röthlicher oder weniger roth, reiner oder schmutziger im Tone aus. Ein völlig rothfreies Nachtblau, wie man solches ohne Schwierigkeit als nur in Alkohol löslich erhalten kann, scheint auf diese Weise nicht darstellbar zu sein.

(*Polyt. Journ. Bd. 80. S. 75. April 1866.*)

5. Billiges Anilinroth und dessen Anwendung zur Herstellung von Modefarben, gelbbraunen und rothbraunen Farben. Seit einiger Zeit kommt ein Anilinroth unter dem Namen Cerise zu dem höchst billigen Preise von 25—30 Sgr. p. Pfd. in den Handel; die Form ist entweder Pulver oder Krystalle.

Auflösungsweise. — 1 Pfd. Cerise wird mit 6 Pfd. Essigsäure angerieben und in einer Kruke über Nacht in eine warme Flotte eingehängt. Am anderen Morgen giebt man dies Gemisch in einen Kessel voll heissen Wassers, der ungefähr 15—20 Handeimer fasst, lässt einige Zeit gut aufkochen, schäumt sehr gut ab und decantirt oder filtrirt alsdann. Die so gewonnene braunrothe Flüssigkeit kann nun sofort zum Färben benutzt werden.

Das Färben mit der Auflösung von Cerise. Färbt man Wolle mit der obigen Auflösung, so erhält man direct eine Nüance, welche zwischen Ponceau und Carmoisin liegt: Cerise. Die Farbe lässt sich beliebig mittels Fuchsin, Orseille oder Persio und Curcuma nüanciren.

Ungleich wichtiger als die Benutzung der sich direct ergebenden Nüancen ist die Anwendung dieses Farbstoffes zur Herstellung von braunen Farben, den braunen Ausläufern der Ponceau-, Carmoisinkurz aller rothen Schattirungen sowohl als auch von gewöhnlichem Dunkelbraun.

Die Farben haben das Feuer von Orseille-Braun, stellen sich jedoch noch um die Hälfte billiger als Rothholz-Braun.

Um 60 Pfd. Wollengarn dunkelbraun zu färben, wurden gebraucht:

$2^1/_2$ Pfd. schwefels. Indigolösung (s. u.)
1 Pfd. Cerise
6 Pfd. Essigsäure.

Schwefels. Indigolösung. 2 Pfd. gepulverter Indigo werden in 8 Pfd. rauchender Schwefelsäure gelöst und dann mit 14 Pfd. Wasser verdünnt. Das Färben an und für sich ist sehr einfach und geht sehr rasch von Statten, da sich die Garne sehr egalisiren. Ein Uebelstand ist der, dass die braune Farbe einigermaassen abfärbt, doch lässt sich auch dies vermeiden, wenn man beim Ausfärben etwas Weinstein mit verwendet.

Bei Modefarben und gelbbraunen Farben lässt sich das Cerise auf das Vortheilhafteste als Ersatzmittel für Orseille und Persio verwenden; man gebraucht als Sud Weinstein und Alaun. (*Musterzeitung f. Färberei und Druckerei, 1866. No. 7. — Polyt. Journ. Bd. 180. S. 245 und 46. Mai 1866.*)

6. Ueber die Anwendung von Leukanilins, von Horaz Köchlin. Leukanilin stellt man nach Durand dar durch Kochen einer wässrigen Fuchsinlösung mit pulverförmigem Zink. Nach einigen Minuten ist das Fuchsin reducirt, der grösste Theil des Leukanilins wird vom gebildeten Zinkoxyd mitgerissen. Nachdem man filtrirt hat, behandelt man den Rückstand mit Alkohol, welcher das Leukanilin auflöst, und dampft dann ab; man erhält so das Leukanilin als eine harzige gelbe Masse.

Der Verf. hat bei der Darstellung des Anilinschwarz mit Schwefelkupfer das Anilin durch weinsteinsaures Leukanilin oder durch Fuchsin ersetzt; nach dem Aufdrucken der Farbe unterzog er die Kattunproben den für das oxydirte Anilinschwarz gebräuchlichen Operationen, wodurch ein Braun erhalten wurde, welches der Luft, den Säuren, den Alkalien und den Seifenbädern sehr gut widersteht. Wenn man die Farbe durch Dämpfe fixiren will, ist die Anwendung des Schwefelkupfers nicht unumgänglich nöthig. Auf Wolle ersetzt das Fuchsinbraun vortheilhaft das Orseillebraun. Die erwähnte Druckfarbe für Kattun wird folgendermaassen bereitet: 0,25 Liter Fuchsinlösung, 50 Grm. Fuchsin p. Lit. Alkohol; 0,75 Lit. Gummiwasser; 50 Gr. Oxalsäure; 25 Gr. chlorsaures Kali. Man kann so (mit Zusatz von Indigcarmin zur Farbe) alle Töne von Granatbraun bis zum Schwarz erhalten. Will man ein röthlicheres Granatbraun, so muss man die Oxydation vermindern, also weniger chlorsaures Kali oder weniger Oxalsäure nehmen. Um ein gelblicheres Braun zu erhalten, braucht man der Farbe nur einen gelben Lack zuzusetzen, dessen Basis aber nicht Zinnoxydul sein darf, weil dieses die Oxydation verhindern und ein röthlicheres Braun erzeugen würde. Durch Behandlung der Fuchsinlösung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure wurde die braune Verbindung, von der Hofmann spricht, erhalten. Dieses Product ist in Wasser unlöslich, aber löslich in Alkohol und concentrirter Schwefelsäure; durch Zusatz von Wasser wird es aus seiner alkoholischen und schwefelsauren Lösung gefällt. Es lässt sich auf Baumwolle mittels Eiweiss fixiren. Das pikrinsaure Ammoniak, wie das Fuchsin, mittels zertheilten Zinks reducirt, giebt einen braunrothen Farbstoff, welcher die Wolle färbt. Diese Verbindung ist ohne Zweifel pikraminsaures Ammoniak. Durand hat von der Eigenschaft des zertheilten Zinks, in kurzer Zeit die Anilinfarben zu reduciren, eine Anwendung gemacht. Er druckt Zinkpulver auf ein Gewebe, welches mit Anilinfarben roth, violett, blau oder grün gefärbt ist, dämpft und wäscht. Das bei dieser Reaction entstandene farblose Product ist ebenfalls Leukanilin. Das Zink kann auch als Reserve für das Anilinschwarz dienen. (*Polyteck. Journ. Bd. 178. S. 387.*)

7. Substantives Phenylbraun für die Färberei, von V. Kletzinsky. Bisher wurde aus der käuflichen Phenylsäure oder Carbolsäure des Steinkohlentheers durch Chromsäure das braune Pigment entwickelt, wobei möglicherweise das Chromoxyd als Beize wirken und das Phenylbraun adjektiv werden könnte. Ein substantives Phenylbraun von gleicher Schönheit stellt man für alle thierischen Gewebe dar, wenn man die Phenylsäure in der dazu erforderlichen Menge von Natronlauge oder Aetzammoniak auflöst, die Lösung mit einer frischbereiteten concentrirten Lösung von Chlorkalk oder mit unterchlorigsaurem Natron versetzt, und in der Kälte stehen lässt, bis die Flüssigkeit aus Grün in Dunkelblau übergegangen ist; säuert man diese Flüssigkeit mit Salzsäure schwach an, so erhält man eine ausgiebige substantive Flotte für Wolle auf thierische Gewebe. Dieses Vergrünen und Blauwerden der

Phenylsäure in ammoniakalischer Lösung durch Chlorkalk ist zugleich eine empfindliche Reaction auf dieselben. (*Mittheilungen aus dem Gebiete der reinen und angewandten Chemie; von Prof. V. Kletzinsky. Wien, 1865.*)

Chemische Untersuchung von Schafexcrementen bei gleicher Nahrung der Thiere und verschiedenem Nähreffect,

von Prof. Dr. E. Reichardt in Jena.

Das Material war von Dr. Huschke in Lehesten bei Zwätzen eingesendet worden mit folgenden Notizen: „Die betreffenden Schafe werden gemästet, wogen circa 100 Pfd. und bekamen das Stück täglich an Futter:

$^1/_4$ Pfd. Oelkuchen ($^1/_4$ im Saufen, $^3/_4$ als Mehl auf Hackfrüchte gestreut).

$^1/_4$ Pfd. Bohnenschrot.

10 Pfd. Hackfrüchte ($^1/_2$ Kartoffeln, $^1/_2$ Rüben), und Heu, soviel sie fressen wollen.

No. I. sind Excremente von jüngeren Hammeln, No. II. von Merzern, welche ebenfalls zur Mast aufgestellt waren.

Im Ganzen frassen die Thiere ziemlich begierig, mästeten sich aber nicht so gut bei No. II., als No. I. Das Futter für beide Abtheilungen ist in Quantität und Qualität ganz gleich, wenigstens Kraftfutter und Hackfrüchte.

Kann die chemische Analyse vielleicht in den Excrementen von No. II. mehr unverdaute Nahrungsmittel nachweisen?“

Die eigentlichen Untersuchungen wurden in Folge dessen von stud. oec. H. Wedel ausgeführt.

Die mikroskopische Prüfung zeigte allerdings bei No. I. weit weniger an kennbaren Theilen der früheren Nahrung, die chemische Untersuchung wurde auf den Gehalt an Stickstoff und die Analysen der Aschen gerichtet.

Es wurden gefunden:

	I.	II.
Wasser bei 100° entweichend	9,70	14,00
Asche	16,65	18,30
Verbrennliche Substanz	73,65	67,70
	100,00	100,00
Stickstoff	4,36	9,92 p. c.

oder abgesehen von dem relativen Wassergehalte bestanden 100 Th. der bei 100° getrockneten Excremente aus

	junge	alte Schafe
Asche	18,4	21,3
Verbrennlicher Substanz	81,6	78,7
	100,0	100,0
und enthielten Stickstoff	4,8	11,5

Die Zahlen für Stickstoff genügen eigentlich schon vollständig, um den Unterschied auch bezüglich der Nahrungswirkung auszudrücken; die Excremente der alten Schafe enthalten 2,5 Mal soviel Stickstoff, als diejenigen der jungen, deren Verdauung im Stande war, grössere Mengen zu assimiliren und in Körpersubstanz zu verwandeln.

Die Aschenanalysen ergaben in 100 Th. der Aschen:

	I. junge	II. alte Schafe
Chlor	3,33	0,15
Schwefelsäure	3,01	6,03
Phosphorsäure	15,66	13,50
Kieselsäure	5,10	2,80
Eisenoxyd	3,80	3,60
Thonerde	3,60	4,18
Manganoxydoxydul	0,40	0,80
Kalk	9,52	3,36
Talkerde	5,32	5,78
Kali	1,92	5,04
Natron	1,31	3,23
Unlöslicher Rückstand	47,40	48,80

Auf Salze berechnet ergiebt dies:

	I. junge	II. alte Schafe
Chlornatrium	3,34	—
Chlorkalium	2,74	0,31
Kohlensaures Kali	—	5,27
Kohlensaures Natron	—	5,45
Kohlensauren Kalk	0,37	—
Talkerde	5,32	1,82
Phosphorsaures Eisenoxyd	7,17	6,75
Phosphorsaure Thonerde	8,60	10,00
Phosphorsauren Kalk	13,94	—
Phosphorsaure Talkerde	—	8,59
Manganoxydoxydul	0,40	0,80
Schwefelsauren Kalk	4,29	8,16
Schwefelsaures Kali	1,05	2,68
Kieselsäure	5,10	2,80
Unlöslichen Rückstand	47,40	48,80
	99,72	101,43

Die Berechnung der Salze ergiebt zunächst nur die Richtigkeit der Analysen selbst, einen besseren Einblick gewähren jedoch die einzelnen Bestandtheile, da die Annahme der Salze doch auf verschiedenen Willkürlichkeiten beruht. J. R. Rogers * fand in bei 100° getrockneten Schafexcrementen 13,49 p. c. Asche, und die Zusammensetzung dieser folgend:

* *Annalen der Chemie and Pharmacie LXV, 85; Reichardt, Ackerbauchemie S. 364.*

	Rogers	Reichardt	
		I.	II.
Kali	8,32	1,92	5,04
Natron	3,35*	1,31	3,23
Kalk	18,15	9,52	3,36
Talkerde	5,45	5,32	5,78
Eisenoxyd	2,11	3,80	3,60
Thonerde	?	3,60	4,18
Manganoxyduloxyd	Spur	0,40	0,80
Chlor	0,08	3,33	0,15
Schwefelsäure	2,69	3,01	6,03
Phosphorsäure	9,40	15,66	13,50
Kieselsäure	?	5,10	2,80
Kohlensäure **	Spur	0,16	3,93
Unlösl. Rückstand	50,11	47,40***	48,80
	99,66	100,53	101,20
Asche der bei 100° getrockn. Excremente	13,49	18,40	21,28

* Ist erhöht durch das Natron von NaCl.
** Durch Berechnung.
*** Die Differenz mit oben beruht auf der Berechnung der Chloride.

Selbst bei dieser angeblich ganz gleichen Mischung des Futters, wie bei den von dem Verf. mitgetheilten Untersuchungen I. und II. soweit wie möglich gegeben worden war, ist natürlich eine ebenso gleichartige Zusammensetzung der Excremente, namentlich der Aschenbestandtheile derselben, nicht zu erwarten. Immerhin liegen einige zu deutliche Beweise der Verschiedenheit vor, als dass sie übersehen werden dürften:

Der Gehalt an Phosphorsäure, gegenüber der Analyse von Rogers, ist bei I. und II. bedeutender und beweist die stickstoffreichere Nahrung bei beiden überhaupt.

Auf Thonerde, wie lösliche Kieselsäure scheint Rogers nicht Rücksicht genommen zu haben, beide sind unbedingt vorhanden gewesen; erstere befindet sich demnach mit in dem Eisenoxyde, letztere wahrscheinlich in dem unlöslichen Rückstande.

Die Kieselsäure ist in der Asche von No. I. — junge Schafe — fast in doppelter Menge vorhanden; entweder waren die älteren Thiere nicht im Stande, diese in dem Organismus nur wenig zu brauchende Substanz abzuscheiden und den festen Excrementen zu überlassen, was weniger glaublich sein dürfte, oder dieselben hatten überhaupt weniger Kieselsäure haltende Pflanzen — Heu — gefressen.

Damit dürfte auch der höhere Gehalt an Kalk bei No. I. zusammenhängen und die bedeutend grössere Menge in der Analyse von Rogers.

Am interessantesten ist aber jedenfalls das Verhältniss des Chlors und der Chloride.

Die jungen Schafe zeigen in den festen Excrementen einen ansehnlichen Chlorgehalt — Chlornatrium und Chlorkalium — die älte-

ren haben diese Beförderungsmittel der Verdauung für ihre Ernährung verbraucht.

Kali wie Natron sind von den jungen Schafen mehr verbraucht worden, bei den älteren weniger aufgenommen, und die Analyse von Rogers würde nach mehreren solchen Uebereinstimmungen beweisen, dass die Excremente von alten oder schwerer verdauenden Thieren entnommen waren.

Es liegt nahe, von dem Mangel an Chlor in den festen Excrementen auf eine grössere Gabe von Salz zu schliessen, wie ja thatsächlich ältere Thiere mehr davon zur Verdauung verwenden, und jedenfalls erweist auch die chemische Untersuchung den sehr verschiedenen Nähreffect bei gleicher Kost und verschiedenem Alter der Thiere. Eine jetzt nicht mehr mögliche Untersuchung der flüssigen Excremente derselben Thiere würde schliesslich den vollständigen Einblick gewährt haben. (*Zeitschr. f. deutsche Landwirthe. Jahrg. 17. S. 304.*)

Litterarische Neuigkeiten.

Artus, Wilhelm Friedrich Wilibald, Atlas aller in den neuesten Pharmacopoeen Deutschlands aufgenommenen officinellen Gewächse nebst Beschreibung und Diagnostik der hierher gehörigen Pflanzen in pharmacognostischer und pharmacologischer Hinsicht; zugleich ein Hilfs- und Ergänzungswerk aller bisherigen Pharmacopoeen, pharmacognostischen und pharmacologischen Werke. Mit 300 illuminirten Kupfertafeln. 16—26. Lieferung. Leipzig, W. Baensch. 1866. gr. 4. (S. 137—224 mit 55 color. Kupfertafeln.) à ½ Thlr.

Bourgoin, A. E., Recherches chimiques sur le cerveau. Paris, impr. Pillet fils aîné. 1866. 18. (20 S.)

Chevreul, E., Histoires des connaissances chimiques. Tome I. Avec 1 planche. Paris, Morgand. 1866. gr. 8. (487 S.) 12 fr.

Collin, A., Atmidométrie. Recherches expérimentales sur l'évaporation. (Avec 19 tableaux.) Orléans, Herluison. 1866. gr. 8. (88 S.)

Feser, Joh., Der Werth der bestehenden Milchproben für die Milchpolizei, erläutert nach meist eigenen Untersuchungen und besonderer Berücksichtigung der neuen *Vogel*'schen Methode. Für Juristen, Verwaltungsbeamte, Landwirthe und Thierärzte bearbeitet. Mit 9 in den Text gedruckten Abbildungen (in Holzschn.) München, Fleischmann. 1866. gr. 8. (58 S.) 12 Gr.

Fisher, George, Life of *Benjamin Silliman*, late Professor of chemistry, &c., in Yale College, chiefly from his MSS. With portrait. 2 volumes. London: Sampson Low, Son, & Marston. 1866. 8. (815 S.)

Geisler, A., Die Anilinfarbstoffe, ihre Darstellung, Constitution, Synonymik und Verfälschungen. Nach den Quellen zusammengestellt. Dorpat, Gläser. 1865. gr. 8. (VIII, 103 S. mit 1 Tabelle in qu. Fol.) ⅔ Thlr.

Grandeau, Louis, Recherches chimiques sur l'eau thermale sulfurée de Schinznach, canton d'Argovie [Suisse]. Avec 2 planches lithogr. Paris, Germer Baillière. 1866. gr. 8. (63 S.)

Handbuch der chemischen Technologie. In Verbindung mit mehreren Gelehrten und Technikern bearbeitet und herausgegeben von P(ompejus) Bolley. VII. Band. 2. Lieferung. Braunschweig, Vieweg & Sohn. 1865. gr. 8. 1 Thlr.
(I. I. II. II. I. 1. II. III. I. IV. I—III. VII. I. II.: 12 Thlr. 29 Gr.)
Die Metallurgie. Von C. Stölzel. 2. Lieferung. Specieller Theil der Metallgewinnung. Roheisen und Stabeisen. Mit zahlreichen in den Text gedruckten Holzstichen. (S. 278—480.)

Hoppe-Seyler, Felix, Medicinisch-chemische Untersuchungen. Aus dem Laboratorium für angewandte Chemie zu Tübingen herausgegeben. 1. Heft. Mit 3 lithographirten Tafeln. Berlin, A. Hirschwald. 1866. gr. 8. (VIII, 167 S.) 1⅓ Thlr.

Krönig, A., Die Werthlosigkeit einer grossen Anzahl von chemischen Formeln, dargethan durch die Grösse der Fehler in *Liebig's* Analysen und neues Verfahren zur Ableitung der Formel einer Verbindung aus den Gewichtsmengen der Bestandtheile. Berlin, 1866. J. Springer. gr. 8. (123 S.) 24 Gr.

Lepage, P. H., Essai sur les caractères physiques organoleptiques et chimiques que doivent présenter les principales préparations pharmaceutiques officinales ainsi que les médicaments les plus fréquemment employés. Evreux, impr. Hérissey. 1866. gr. 8. (115 S.)

Extrait des Travaux du Conseil central d'hygiène publique et de salubrité du département de l'Eure.

Meissner, G. u. C. U. **Shepard**, Untersuchungen über das Entstehen der Hippursäure im thierischen Organismus. Mit 1 lithograph. Tafel (in 4.) Hannover, Hahn. 1866. gr. 8. (VIII, 204 S.) 1 Thlr. 6 Gr.

Mulder, G. J., De scheikundige middelen der Nederlandsche regering tegen de verspreiding der cholera. 1. Junij 1866. Rotterdam, H. A. Kramers. gr. 8. (47 S.) 50 ct.

Netschajeff, N., Formeln der chemischen Reactionen nach dem Unitar-System für die bei der qualitativen Analyse häufiger vorkommenden Körper. Berlin, Adolf & Co. in Comm. 1866. gr. 4. (IV, 45 S.) $^5/_6$ Thlr.

Reimann, M., Technologie des Anilins. Handbuch der Fabrication des Anilins und der von ihm derivirten Farben. Mit Benutzung der neuesten Fortschritte der Wissenschaft. Mit 6 in den Text gedruckten Holzschnitten. Berlin, 1866. J. Springer. gr. 8. (X, 178 S.) $1^1/_2$ Thlr.

Roscoe, Henry E., Lessons in elementary chemistry. London: Macmillan & Co. 1866. 18. (404 S.) 4 sh. 6 d.

Schulze, Franz, Lehrbuch der Chemie für Landwirthe zum Gebrauche bei Vorlesungen an höheren landwirthschaftlichen Lehranstalten und zum Selbstunterrichte. Als 4. Auflage von *Schübler's* Grundsätzen der Agriculturchemie. Der unorganischen Chemie oder I. Bandes 2. Abtheilung. Die Säuren, Alkalien, Erden und Salze. Leipzig, Baumgärtner. 1866. gr. 8. (VI S., S. 246—797.) 2 Thlr. (I. Band: 2 Thlr. 27 Gr.)

Troost, L., Un laboratoire de chimie au XVIII. siècle, *Scheele*, conférence faite à la Sorbonne dans la soirée scientifique du 19 janvier 1866. — Suivie d'un résumé des principaux travaux de *Scheele*. Paris, Giraud. 1866. gr. 18. (71 S.)

Wolff, Ewald, u. B. **Hirsch**, Die Prüfung der Arzneimittel nebst Anleitung zur Revision der öffentlichen und Privat-Apotheken, Dispensir- und Mineralwasser-Anstalten, Droguerie- und Materialwaaren-Handlungen. Zum Gebrauch für Medicinalbeamte, Aerzte, Apotheker und Gewerbtreibende. Berlin, v. Decker. 1866. gr. 8. (XII, 767 S.) $2^3/_4$ Thlr.

Year-book, The, of pharmacy: a practical summary of researches in pharmacy, materia medica, and pharmaceutical chemistry during the year 1865. Edited by *Charles H. Wood* and *Charles Sharp*. London: Churchill. 1866. 8. 2 sh. 6 d.

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

ANZEIGER.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Batka, *Monographie der Cassiengruppe* **Senna.** Gr. 4° in Umschlag geh. mit 6 lithographirten Abbildungen. Preis 2 Thlr. 15 Ngr.

Verlag von *Friedrich Tempsky* in Prag.

In **C. W. Kreidel's** Verlag in *Wiesbaden* erschien soeben und ist durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen:

Zeitschrift für analytische Chemie.

Herausgegeben von

Dr. C. R. Fresenius.

Preis des Jahrgangs in 4 Heften 3 Thlr.

V. Jahrg. I. Heft. Inhalt: **Wagner, R.**, Beiträge zur Kenntniss und zur quantitat. Bestimmung der Gerbsäuren. — **Heintz, W.**, Bestimmung der Menge unorgan. und organ. Substanz in Fluss-, Brunnen- und Mineralwassern. — **Löwe, J.**, Ausscheidung und Isolirung organ. Substanzen aus dem Brunnen- und Trinkwasser. — **Stein, W.**, Elementaranalyse hygroskopischer Substanzen. — Zur Erkennung freier Säure in der schwefelsauren Thonerde. — **Dietrich, E.**, Die gasvolumetrische Analyse. — **Bizio, G.**, Der Einfluss des Harns auf die Modification einiger chem. Reactionen. — **Helm, O.**, Quantitat. Ermittelung des in Wasser gelösten Stickstoff- und Sauerstoffgases. — **Reichardt, E.**, Bestimmung und Scheidung von Manganoxydul, Eisenoxyd und -Oxydul. — Zur Gasanalyse. — **Maly, R.**, Zur Bestimmung des Broms in organ. Substanzen. — **Prittwitz, v.**, Ueber das Filtriren. — **Reuling, W.**, Magnesiagehalt der käuflichen Barytsalze. — **Gauhe, F.**, Die Methoden zur Trennung von Kobalt und Nickel. — **Fresenius, R.**, Das Verhalten von Natronkalk, Kalilauge Kalihydrat und Kalibimsstein gegen kohlensäurehaltige Luft. — **Cossa, A.**, Die Anwendung der Dialyse zur Auffindung giftiger Alkaloide. — **Bericht** von **Fresenius, Neubauer, Braun** und **Forster.**

Das 2. Heft ist bereits in der Presse und werden auch die beiden anderen rasch nachfolgen. Vom nächsten Jahre an ist das durch die vielseitige Thätigkeit des Herrn Herausgebers seither verhinderte regelmässige Erscheinen der Quartalhefte gesichert.

Anzeige über Apothekeneinrichtungen.

Um den Herren Pharmaceuten der Zollvereinsstaaten, welche Apotheken neu einrichten oder schon bestehende renoviren wollen, den Bezug von hier aus (bis zum Anschluss) zu erleichtern, bin ich bereit, bei vollständigen Einrichtungen in Glas-, Porcellan- und Holzgefässen die Versteuerung selbst zu übernehmen, und zwar gegen Vergütung von 2 Ngr. = 10 Kr. ö. W. per Stück Glasgefäss; $2^1/_2$ Ngr. = $12^1/_2$ Kr. ö. W. per Stück Porcellanbüchse und $^1/_4$ Ngr. = $1^1/_2$ Kr. ö. W. per Stück Holzbüchse, der nebst frachtfreien Lieferung zu Wasser nach: Altona, Berlin, Dessau, Dresden, Hamburg, Harburg, Kiel, Lauenburg, Leipzig, Lübeck, Lüneburg, Magdeburg, Riesa, Schwerin, Stettin, Torgau, Wismar, Wittenberge.

Hiernach kann sich ein Jeder der P. P. Herren Apotheker eine sichere Berechnung machen und versichert sein, nicht nur eine durchaus gleichförmige und correcte Schrift auf allen Standgefässen zu finden, sondern man wird auch gegen andere Bezugsquellen bei Glas- wenigstens ein Drittheil, bei Porcellan- und Holzbüchsen ein Fünftheil an Anschaffungskosten ersparen.

Der Ruf, den das böhmische bleifreie Glas besitzt, und die bedeutende Erweiterung meines, von meinem Vater unter der Firma **Wenzel Batka** zuerst in's Leben gerufenen Apothekeneinrichtungsgeschäfte, gewähren mir die Beruhigung, in Bezug der Billigkeit, geschmackvollen Ausstattung, Solidität und Einfachheit, sowie der schnellen Ausführung jeder billigen Anforderung gerecht werden zu können. Vollständige Prospecte über Apothekeneinrichtungen und chemische Geräthschaften werden auf Verlangen gratis per Kreuzband versendet.

Franz Batka in Prag, Böhmen.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 43. Neue Folge. 11. Jahrg. 8. September 1866.

Inhalt. Ueber die wichtigsten Orseilleflechten und ihre Chromogene, von O. Hesse. — Ueber den Styphninsäure- oder Oxypikrinsäureäther, von John Stenhouse. — Ueber die Bildung von Rosolsäure und von Rosanilin, von H. Caro. — Ueber einen praktischen Apparat zum Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren, von Erlenmeyer. — Notizen.

Ueber die wichtigsten Orseilleflechten und ihre Chromogene,

von O. Hesse.

Die ungeheuren Quantitäten von Orseilleflechten, die gegenwärtig zur Orseillefabrication verwendet werden, bestehen vorzugsweise aus zwei Arten des *Genus Roccella*. Im Handel bezeichnet man die Orseilleflechten nach den Exportplätzen oder den Colonien, in denen die Gewinnung der Flechte stattfindet, so dass man eine Lima, Valparaiso, Angola, Zanzibar, Mozambique, Benguela, Madagascar, Ceylon, Batavia und Cap vert Flechte in den betreffenden Waarenkatalogen aufgezählt findet. Alle diese Flechten, mit Ausnahme der Valparaiso, Benguela und Batavia, in deren Besitz der Verf. nicht gelangen konnte, sind entweder *Roccella fuciformis* (Acharius) oder *Roccella tinctoria* (de Candolle), und zwar umfasst erstere die Lima, Angola, Mozambique, Zanzibar und Ceylon, während zu letzterer nur die Cap vert zu zählen ist, die vom Cap vert oder von den Cap verdischen Inseln versandt wird. Schunk und neuerdings Stenhouse (*Centralbl. 1863. S. 855*) bezeichnen die Angola mit *Rocc. tinctoria var. fuciformis*, aber die Flechte ist von solcher Beschaffenheit, dass man sie schwerlich für eine Varietät der *Rocc. tinctoria* halten kann.

Mehrere dieser Flechten sind schon untersucht worden. Schunk giebt an, dass er mit Angola und Madagascar gearbeitet habe und stellte daraus durch Behandlung mit kochendem Wasser die Erythrinsäure dar. Später untersuchte Stenhouse ebenfalls die Angola, aber es wollte diesem Chemiker nicht gelingen, ein Chromogen daraus zu gewinnen, das in seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung der Erythrinsäure Schunk's durchaus gleichkomme.

Stenhouse nannte seine Flechtensubstanz ebenfalls Erythrinsäure. Eine zweite Säure, die Alpha-Orsellsäure, fand Stenhouse in der Lima und wieder eine andere Säure (Beta Orsellsäure) in der *Rocc. tinctoria* vom Cap der guten Hoffnung.

Gerhardt und Andere sind der Meinung, beide Orsellsäuren möchten identisch sein, während Strecker die Beta-Orsellsäure in Verbindung mit dem Roccellinin treten lässt. Allerdings geht aus der Mittheilung von Stenhouse die Präexistenz der Beta-Orsellsäure in der Flechte nicht deutlich genug hervor, so dass weitere Versuche darüber entscheiden müssen. Bezüglich der Lima, die sich der Verf. wiederholt wie jede andere Flechte von verschiedenen Orten zu verschiedenen Zeiten verschaffte, kann derselbe erwähnen, dass diese Flechte gar keine Alpha-Orsellsäure, sondern als Chromogen nur das gewöhnliche Erythrin enthält. Nach Stenhouse soll die Lima in der Gegend von Lima und Valparaiso gesammelt werden und deshalb mit der Valparaiso identisch sein, aber vor kurzer Zeit haben Menschutkin (*Centralbl. 1865. S. 1098*) und Lamparter (*Centralbl. 1865. S. 521*) eine Valparaiso untersucht, in welcher sich angeblich kein Erythrin, sondern ein dem Erythrin ähnlicher Körper, das Beta-Erythrin vorfand. Ob die Flechte dieser beiden Chemiker in der That Valparaiso war oder nicht, sowie dass dieselbe ebenfalls *Rocc. fuciformis* sei, wie von Mohl behauptet, wird hoffentlich noch entschieden werden. Auf Grund zahlreicher Versuche hält sich nämlich der Verf. zu dem Ausspruche berechtigt, dass von den bezeichneten beiden Roccellarten die *Rocc. fuciformis* nur Erythin, die *Rocc. tinctoria* dagegen als Chromogen nur Lecanorsäure enthält.

Die Darstellung der *Lecanorsäure* gelingt am besten durch Behandlung der Flechte mit Aether, welcher, nach genügendem Contacte mit der Flechte, bei der Destillation einen grünlichweissen Rückstand in beträchtlicher Menge giebt. Man nimmt die Rohsubstanz in Kalkmilch auf, filtrirt, fällt die klare Lösung mit Schwefelsäure und löst den mit Wasser ausgewaschenen Niederschlag in heissem Alkohol auf. Beim Erkalten des Alkohols scheidet sich die Säure in Prismen ab. Diese Säure hat man mit einer zur Lösung der ganzen Masse ungenügenden Menge Aether zu behandeln, wodurch eine in Aether sich schwer lösende Substanz abgeschieden wird. Die ätherische Lösung wird verdunstet, und der Rückstand nochmals in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich die Lecanorsäure im reinen Zustande ab, die, bei 100° getrocknet, die Formel $C_{32}H_{14}O_{14}$ besitzt. (Gef.: 59,97 C, 4,54 H; ber.: 60,37 C 4,40 H.)

Schunk nimmt an, dass die bei 100° getrocknete Säure noch Wasser enthält, das mit grosser Hartnäckigkeit festgehalten werde, und giebt daher der nur kurze Zeit bei 100° getrockneten Säure die Formel $C_{32}H_{14}O_{14} + 2\,HO$. Dies ist in der That insofern richtig, als die Lecanorsäure bei gewöhnlicher Temperatur 2 Aeq. Krystallwasser enthält, das unter dem Exsiccator nicht entweicht, wohl aber leicht bei 100°. Nach des Verf. Versuchen enthält die vorher über Schwefelsäure ge-

trocknete Säure 5,61—5,82—5,33 p. c. Wasser, während die Formel $C_{32}H_{14}O_{14} + 2\,HO$ 5,35 p. c. verlangt.

Die Formel $C_{32}H_{14}O_{14}$ findet ihre Stütze in der Menge Kohlensäure, welche die Säure beim Kochen mit Barytwasser verliert. Schunk versuchte schon diese Methode, aber sie gab ihm keine genügenden Resultate, wohl aus dem Grunde, weil er eine Säure anwendete, die mehr oder weniger schon in Orsellinsäure umgewandelt war. Ein anderer Grund könnte in dem Verhalten von Orcin zu Baryt in der Wärme gefunden werden, zufolge den Angaben von de Luynes (*Centralbl. 1865. S. 769*), denen zufolge sich eine Verbindung von Baryt mit wechselnden Mengen von Orcin abscheiden soll. Der Verf. hat jedoch gefunden, dass eine Lösung von Orcin in Barytwasser weder in verdünnter noch in concentrirter Lösung beim Kochen gefällt wird, so dass jene vermeintliche Verbindung Orcin-Baryt, weil nicht existirend, das Resultat auch nicht beeinträchtigen kann. Die Bestimmung der Kohlensäure wurde nach dem Verfahren von Lamparter (*Centralbl. 1865. S. 521*) ausgeführt, wobei man 123,59 p. c. kohlensauren Baryt erhielt. Die Formel $C_{32}H_{14}O_{14} + 2\,HO = 2\,C_2O_4 + 2\,C_{14}H_8O_4$ verlangt 123,9 p. c. kohlensauren Baryt.

Die Angaben von Schunk über die Eigenschaften der Lecanorsäure sind richtig. Nur die Löslichkeit in Aether fand der Verf. anders. Nach Schunk löst sich nämlich bei 15°5 1 Th. Säure in 80 Th. Aether, während der Verf. fand, dass bei 20° nur 24 Th. Aether nöthig seien, um 1 Th. Säure zu lösen. Die Lecanorsäure schmilzt bei 153° (corr.) zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich bald darauf unter Kohlensäureentwicklung zersetzt. Wird die Säure in Barytwasser gelöst, und durch die Lösung Kohlensäure geleitet, so erzielt man eine vollkommen neutral reagirende Lösung von lecanorsaurem Baryt, die sich längere Zeit ohne Veränderung hält, während ein Ueberschuss von Baryt bald Zersetzung zur Folge hat. In der Kohlensäure hat man also ein Mittel zur Trennung der Lecanorsäure von Erythrin. Kocht man eine Lösung von lecanorsaurem Baryt mit überschüssigem Baryt nur so lange, bis darin Salzsäure eben keinen gelatinösen Niederschlag mehr erzeugt, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle von Orsellinsäure ab. Die Zersetzung erfolgt unter gleichzeitiger Bildung von kohlensaurem Baryt.

Beim Kochen mit Alkohol entsteht Orsellinsäureäther, sowie Orcin. Die Menge des Aethers betrug 57,6 p. c. Verlangt werden nach der Gleichung $C_{32}H_{14}O_{14} + C_4H_6O_2 = C_2O_4 + C_{14}H_8O_4 + C_{20}H_{12}O_8$ 61,6 p. c. Diese Differenz erklärt sich aus dem Umstande, dass nebenbei in Folge des Wassergehaltes des Alkohols auch eine Zersetzung nach der Gleichung $C_{32}H_{14}O_{14} + 2\,HO = C_2O_4 + C_{14}H_8O_4$ (Orcin) $+ C_{14}H_8O_8$ (Orsellinsäure) in geringem Maasse vor sich ging. Mit Amylalkohol erhitzt bildet die Säure ausser Orcin und Kohlensäure den Amyläther.

Versetzt man eine ätherische Lösung von Lecanorsäure so lange mit einer ätherischen Bromlösung in kleinen Portionen, bis das Brom nur schwierig absorbirt wird, verdunstet man dann den Aether und krystallisirt den Rückstand nach dem Abwaschen mit Wasser wieder

aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle um, so erhält man die *Dibromlecanorsäure* $C_{32}H_{12}Br_2O_{14}$ (gef.: 34,04 Br, ber.: 33,62) in kleinen weissen Prismen, die unlöslich in Wasser, schwerer löslich in Alkohol und Aether als die Lecanorsäure sind. Die alkoholische sauer reagirende Lösung wird durch Eisenchlorid purpurviolet, durch Chlorkalk blutroth gefärbt. Ammoniak und Barytwasser lösen die Säure leicht. Salzsäure scheidet sich daraus in weissen Flocken ab. Mit Barytwasser im Ueberschusse gekocht entsteht ausser kohlensaurem Baryt und Brombarium eine gelbe Substanz, welche das niederfallende Carbonat ausfärbt Der Schmelzpunkt der gebromten Säure liegt bei 179° (corr.) bei welcher Temperatur zugleich Kohlensäureentwicklung eintritt.

Die *Tetrabromlecanorsäure* $C_{32}H_{10}Br_4O_{14}$ entsteht, wenn man zu einer ätherischen Lecanorsäure-Lösung tropfenweise Brom zufügt, in Gestalt eines gelben Niederschlags. Bei der Verdunstung des Aethers bleibt ein harziger Rückstand, aus dem nach Beseitigung der Bromwasserstoffsäure mittels Wasser durch verdünnten Alkohol eine krystallinische Substanz abgeschieden werden kann. Diese wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt bildet blassgelbe Prismen, bei circa 157° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Die Säure löst sich leicht in Alkohol, Aether, Ammoniak und Barytwasser und wird aus letzteren beiden Lösungen durch Salzsäure in Form eines gelblichen Oeles niedergeschlagen. Die alkoholische Lösung reagirt sauer und verhält sich zu Eisenchlorid und Chlorkalk wie die ursprüngliche Substanz. Beim Kochen mit Barytwasser entsteht Brombarium, Bariumcarbonat und eine gelbe harzige Substanz.

Erythrin. Dasselbe findet sich in der *Rocc. fuciformis.* Es kann daraus am vortheilhaftesten nach dem Verfahren von Stenhouse mit Kalkmilch abgeschieden werden, nur muss man, bevor man zur Fällung der Substanz durch Salz- oder Schwefelsäure schreitet, sich durch einen Vorversuch die Ueberzeugung verschaffen, dass durch Kohlensäure auch alles Chromogen gefällt werde. Man findet nämlich bisweilen der fraglichen Flechte eine andere, der *Rocc. tinct.* sehr ähnliche Flechte beigemengt, deren Chromogen durch Kohlensäure nicht gefällt wird, und dann könnte man nicht wohl Salz- oder Schwefelsäure gebrauchen, sondern müsste Kohlensäure zur Fällung anwenden. Bei der Verbrennung des bei 100° getrockneten Erythrins von verschiedenen Flechten wurden folgende Resultate erhalten:

	Angola	Zanzibar	Madagascar,	Ceylon	Lima	$C_{40}H_{22}O_{20}$
C	56,91	57,12	56,71	56,58	56,79	56,84
H	5,36	5,39	5,22	5,23	5,26	5,21
O	—	—	—	—	—	37,95
						100,00.

Bei der Behandlung mit Baryt nach dem Verfahren von Lamparter wurde kohlensaurer Baryt gefunden bei

Angola	Mozambique	Zanzibar	Madagascar	Ceylon	Lima
93,08	93,50	92,88	93,47	93,29	93,64.

Nach der Gleichung $C_{40}H_{22}O_{20} + 4\,HO = 2\,C_2O_4 + C_8H_{10}O_8 + 2\,C_{14}H_8O_4$ berechnen sich 93,36 p. c. kohlensaurer Baryt.

Aus der Menge des kohlensauren Baryts können wir somit auch die Menge des Erythrins ableiten, also den Erythringehalt der betreffenden Flechte ermitteln, da dieselben keinen anderen Stoff enthalten, welcher fähig wäre, an Baryt Kohlensäure abzugeben; nur ist es gut, bei diesen Bestimmungen, die mit 2—3 Grm. Flechte ausgeführt werden können, das Carbonat durch Befeuchten mit Schwefelsäure in Sulphat überzuführen, weil ersteres einen Theil des Farbstoffs mit sich niederreisst und deshalb nicht ganz weiss zu brennen ist. 100 Th. Erythrin liefern so 110,4 Th. schwefelsauren Baryt oder 100 Th. des letzteren entsprechen 90,5 Th. Erythrin. Auf solche Weise bestimmte z. B. der Verf. den Erythringehalt einer Lima zu 7,8 p. c.

Das Erythrin enthält bekanntlich Krystallwasser, das zum Theil im Exsiccator, vollständig aber erst bei 100° entweicht. Die Zusammensetzung des lufttrockenen Erythrins ist $C_{40}H_{22}O_{20} + 3\,HO$ (gef. 5,84 p. c. Wasser, ber. 6,00 p. c.), die des im Exsicrator getrockneten wahrscheinlich $C_{40}H_{22}O_{20} + HO$. Für das Bleisalz ergiebt sich ferner die Formel $C_{40}H_{19}Pb_3O_{20} + 3\,HO$ (gef. 40,09 Pb, 3,28 HO) und für das Bromerythrin, das man jedoch nun Tribromerythrin nennen muss, die Formel $C_{40}H_{19}Br_3O_{20}$ im bei 100° getrockneten Zustande (gef. 36,97 C, 3,08 H, 35,22 Br; ber. 36,41 C, 2,88 H, 36,41 Br) und $C_{40}H_{19}Br_3O_{20} + 3\,HO$ im lufttrockenen Zustande (gef. 3,83—3,90 HO; ber. 3,93 HO.)

Der Verf. hat früher angeführt, dass, wenn man das Erythrin mit Salzsäure, Kali- oder Natronlauge behandele, es dann eine Veränderung erleide, so zwar, dass es bei 137° lebhaft Kohlensäure entwickelt. Bei der Wiederholung dieser Versuche hat es sich nun herausgestellt, dass Spuren fremder Substanzen nicht nur jenes abnorme Verhalten bedingen, sondern auch veranlassen können, dass das Erythrin bei viel niederer Temperatur schmelze und beispielsweise sich genau wie Lamparter's Beta-Erythrin verhalte, nämlich bei 115° schmelze und dabei Kohlensäure entwickele.

Kocht man Erythrin mit absolutem Alkohol, so entsteht Pikroerythrin und Orsellinsäureäther nach der Gleichung: $C_{40}H_{22}O_{20} + C_4H_6O_2 = C_{24}H_{16}O_{14} + C_{20}H_{12}O_8$. Die Menge des Orsellinsäureäthers entspricht ungefähr der berechneten Menge (46,4 p. c.); je mehr indess der Alkohol Wasser enthält, desto weniger erhält man davon, da in diesem Falle sich noch eine zweite nach der Gleichung $C_{40}H_{22}O_{20} + 2\,HO = C_{24}H_{16}O_{14} + C_{14}H_8O_4 + C_2O_4$ verlaufende Zersetzung geltend macht, die durch den Wassergehalt des Alkohols bedingt wird. Zur Zersetzung des Erythrins durch Alkohol genügt übrigens schon eine Temperatur von 50°, nur muss dann die Einwirkung längere Zeit fortdauern. Zu Aether verhält sich das Erythrin indifferent und löst sich nicht so leicht darin, 1 Th. Erythrin erfordert bei 20° 328 Th. Aether zu seiner Lösung. Amylalkohol wirkt beim Sieden lebhaft auf Erythrin ein, aber es entsteht nicht, wie dies Stenhouse angiebt (*Centralbl. 1863. S. 855*), eine harzige Masse, sondern es bilden sich zwei sehr hübsch krystallisiren-

Substanzen, nämlich Pikroerythrin und orsellinsaures Amyl, nach der Gleichung: $C_{40}H_{22}O_{20} + C_{10}H_{12}O_2 = C_{24}H_{16}O_{14} + C_{26}H_{18}O_8$.

Diese Reaction liefert das *Pikroerythrin* besonders leicht und sogleich rein. Nachdem die Zersetzung erfolgt ist, destillirt man einen Theil des Amylalkohols ab, giesst dann den Retorteninhalt in eine Schale mit Wasser und erhitzt diese so lange im Wasserbade, bis die entweichenden Dämpfe nicht mehr nach Amylalkohol riechen. In dem Maasse nun, als sich der Amylalkohol verflüchtigt, scheidet sich ein fast farbloses Oel ab, das zu Boden sinkt und vorzugsweise der Amyläther der Orsellinsäure ist. Man lässt auf etwa 40° erkalten und bringt dann den Inhalt der Schale auf ein gefaltetes befeuchtetes Filter. Das farblose Filtrat scheidet, wenn nicht grosse Verdünnung statthat, alsbald das Pikroerythrin in weissen seidenglänzenden Prismen ab, die vollkommen rein sind. Bei der Analyse derselben fand der Verf.: 52,95 C, 5,98 H. Berechnet nach $C_{24}H_{16}O_{14}$ 52,94 C, 5,88 H. Das Pikroerythrin enthält, wenn aus Wasser krystallisirt, 6 Aeq. Krystallwasser, die aber sehr leicht entweichen, wobei die Krystalle zu einem weissen Pulver zerfallen. Menschutkin stellte eine dem Pikroerythrin sehr ähnliche Substanz dar (*Centralbl. 1865. S. 1098*), für welche die Formel $C_{26}H_{16}O_{12}$ gefunden wurde. Der Verf. war anfänglich der Meinung, diese Substanz möchte sich bei Einwirkung von Alkohol auf Pikroerythin bilden, etwa nach der Gleichung $2\,C_{24}H_{16}O_{14} + C_4H_6O_2 = 2\,C_{26}H_{16}O_{12} + 6\,HO$, er fand indess seine Vermuthung nicht bestätigt.

Orsellinsäure. Der Verf. hat diese Säure schon vor mehreren Jahren durch Behandeln des Erythrins mit Soda erhalten und ihre Eigenschaften studirt (vergl. *Centralbl. 1861. S. 515*), so dass er den Angaben von de Luynes (*Centralbl. 1864. S. 994*), dass die Orsellinsäure wohl beim Zusammentreffen des Erythrins mit Basen entstehe, sich aber sofort weiter zersetze, kein Gewicht beizulegen vermag. Es ist sehr leicht, aus Erythrin mittels Baryt Orsellinsäure darzustellen. Man muss die basische Lösung so lange im Wasserbade erhitzen, bis sich kohlensaurer Baryt abscheidet, von nun an nimmt man in Zeiträumen von 1—2 Minuten einige Tropfen der Lösung in ein Probirglas und bringt Salzsäure hinzu. An der Menge des sich ausscheidenden gallertartigen Niederschlags lässt sich der Verlauf der Zersetzung beurtheilen, so dass, wenn eben kein solcher Niederschlag mehr entsteht, es Zeit ist, die Reaction zu unterbrechen. Die Lösung wird nun mit einem Ueberschusse von Salzsäure versetzt, worauf bald die Abscheidung der Orsellinsäure erfolgt.

Die Orsellinsäure schmilzt bekanntlich bei 176° und zersetzt sich bei dieser Temperatur in Kohlensäure und Orcin. Indess erstreckt sich die Zersetzung nicht sogleich auf die ganze Masse, so dass der noch unzersetzte Theil beim Erkalten in kleinen Prismen wieder anschiesst. In Aether löst sich die Säure äusserst leicht, nämlich 1 Th. Säure bei 20° in nur 4,5 Th. Aether, so dass ein etwaiger Gehalt des Erythrins an Orsellinsäure sehr leicht nachgewiesen werden kann.

Durch Kochen mit Wasser oder auch mit absolutem Alkohol zer-

legt sich die Säure in Kohlensäure und Orcin, im letzteren Falle bildet sich auch noch eine geringe Menge Aether.

Die Darstellung des *orsellinsauren Amyls* bietet nach der oben gegebenen Vorschrift keine Schwierigkeiten. Das dort erwähnte Oel erstarrt nach kurzer Zeit zu einer Krystallmasse, die wiederholt zwischen Fliesspapier ausgepresst wird. Der Pressrückstand wird dann in Aether gelöst, mit Sodalösung behandelt und die von letzterer getrennte ätherische Lösung, wenn nöthig, mit Thierkohle entfärbt. Beim Verdunsten der gereinigten ätherischen Lösung scheidet sich der Amyläther in Krystallen ab. Die Analyse ergab die Formel $C_{16}H_7$ ($C_{10}H_{11}$) O_8 (gef. 65,27 C, 7,61 H; ber. 65,54 C, 7,56 H.)

Die erwähnten Krystalle sind weisse glasglänzende Prismen, die sich in Aether und Alkohol sowie in Amylalkohol sehr leicht, in Wasser höchstens spurenweise lösen. Die alkoholische Lösung derselben reagirt vollkommen neutral, wird durch Eisenchlorid purpurviolet und durch Chlorkalk blutroth gefärbt. In Ammoniak löst sich der Aether leicht, ebenso in Sodalösung, aber weit schwieriger als der Aethyläther. Bleizucker verursacht in der alkoholischen Lösung keinen Niederschlag. Wird der Aether mit Barytwasser gekocht, so zersetzt er sich nach folgender Gleichung: $C_{26}H_{18}O_8 + 2HO = C_2O_4 + C_{14}H_8O_4 + C_{10}H_{12}O_2$. Bei 76° (corr.) schmilzt der Aether zu einer öligen Flüssigkeit, die bei etwa 68° krystallinisch erstarrt. Höher erhitzt destillirt er endlich unverändert.

Bei der Einwirkung von Brom auf Orsellinsäure hat der Verf. früher (*Centralbl. 1861. S. 516*) Tribromorcin erhalten. Verfährt man indess vorsichtiger, indem man zu einer ätherischen Orsellinsäurelösung eine ätherische Bromlösung in kleinen Portionen bringt, und stets so lange mit einem weiteren Zusatz wartet, bis das Brom vollständig absorbirt ist, so befindet sich, sobald die Absorption nur äusserst langsam erfolgt, in der Lösung *Dibromorsellinsäure*, welche sich beim Verdunsten des Aethers in Krystallen abscheidet. Man reinigt dieselben durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle und erhält sie schliesslich als kleine weisse Prismen, die in heissem Wasser schwerlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Ammoniak und Barytwasser nehmen die Säure leicht auf und liefern beim Erhitzen unter Bildung von Carbonat eine gelbe Substanz, während beim Kochen mit reinem Wasser nur Kohlensäure entweicht und eine Säure entsteht, die in hübschen farblosen Krystallen anschiesst, vielleicht Dibromorcin. Die alkoholische Lösung röthet Lakmus, wird durch Eisenchlorid dunkelblau und von Chlorkalk blutroth gefällt. Der Schmelzpunkt der Dibromorsellinsäure konnte nicht bestimmt werden, weil vorher Zersetzung eintrat. Die Analyse ergab die Formel: $C_{16}H_6Br_2O_8$ (gef. 48,74 Br; ber. 49,07.)

Der Verf. hat schon früher nachgewiesen, dass sich aus dem orsellinsauren Aethyl durch Behandlung mit Brom der Aether der Dibromorsellinsäure bildet. Kocht man diesen gebromten Aether mit Baryt, so scheidet sich alsbald kohlensaurer Baryt ab, während Alkohol entweicht; aber man erhält kein Dibromorcin, denn dieses zersetzt sich

weiter in Bromwasserstoff und eine rothe Harzsäure, die wahrscheinlich in naher Beziehung zu den Substanzen steht, welche sich aus dem Orcin bei Gegenwart von gewissen Basen unter Luftzutritt, sowie bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure bilden.

Dibromorsellinsaures Amyl wird in ähnlicher Weise aus dem Amyläther dargestellt, wie die gebromte Säure aus der Orsellinsäure. Die Formel des Aethers ist $C_{16}H_5Br_2$ $(C_{10}H_{11})$ O_8 (gef. 40,05 p. c. Br; ber. 40,20); er bildet hübsche weisse Prismen, welche bei 73,8° (corr.) zu einem farblosen Oele schmelzen, das bei etwa 47° wieder erstarrt. Aether, Alkohol und Ammoniak lösen ihn leicht, Wasser nicht. Die alkoholische Lösung reagirt neutral, giebt aber mit Bleizuckerlösung einen weissen amorphen, in Alkohol unlöslichen Niederschlag, der $C_{26}H_{16}Br_2O_8$, Pb_2O_2 zusammengesetzt scheint.

Nach der Ansicht von Grimaux (*Centralbl. 1865. S. 1104*) soll die Orsellinsäure dreiatomig und einbasisch sein, denn sie gebe bloss eine Reihe von Salzen, aber in der Dibromorsellinsäure haben wir ein Substitutionsproduct der Orsellinsäure, in dem 3 Atome H durch Metalle und deren gleichwerthige Substanzen ausgetauscht werden können, wie z. B. im Dibromorsellinsauren Aethylblei geschehen ist, dessen rationelle Formel man $\left.\begin{matrix} C_{16}H_3Br_2O_2 \\ C_4H_5 \\ Pb_2 \end{matrix}\right\}O_6$ schreiben muss. Man ist daher genöthigt, den Orsellinsäureäther für eine Aethersäure zu erklären, wofür namentlich sein Verhalten zu Alkalien und zu Kalk spricht. (Vergl. *Centralbl. 1861. S. 517.*) (*Annal. d. Chém. u. Pharm. Bd. 139. Hft. 1. S. 22. Juli 1866.*)

Ueber den Styphninsäure- oder Oxypikrinsäureäther,

von John Stenhouse.

Die Styphninsäure, die der Verf. zur Darstellung dieses Aethers benutzte, gewann derselbe durch Behandlung von concentrirtem Sapanholzextract mit Salpetersäure auf folgende Weise. 20 Theile Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. werden in einer grossen, mit einem guten Kühlapparate versehenen Retorte erhitzt, hierauf fügt man nach und nach 120 Thle. des concentrirten Sapanholzextractes hinzu, und lässt das Ganze drei bis vier Stunden digeriren, indem man die schwache Säure, die überdestillirt, immer wieder zurückgiesst. Die so erhaltene gelbe Lösung wird dann bis zur Syrupsconsistenz eingedampft. Man bringt nun diesen Syrup nach und nach in 4 Thle. Salpetersäure von 1,45 spec. Gew., die man vorher in der Retorte zum Kochen erhitzt hat, wäscht die Abdampfschale noch mit weiteren 4 Theilen Salpetersäure aus, digerirt das Ganze 4—5 Stunden lang und destilirt schliesslich ungefähr drei Theile der Säure ab. Der Retortenrückstand wird dann in ein Becherglas gebracht, die Retorte mit etwas Wasser nach-

gewaschen und die Flüssigkeit hierauf von der sandigen Styphninsäure decantirt. Diesem Rückstande fügt man nochmals 4 Thle. Wasser hinzu, rührt das Ganze gut um, decantirt und bringt die rohe Säure auf ein Filter. Dampft man die Waschwässer im Wasserbade ein und digerirt sie abermals mit Salpetersäure, so erhält man daraus noch eine geringe Menge von Styphninsäure.

Zur weiteren Reinigung bringt man nun die rohe Säure in einem passenden Gefässe mit ungefähr 16 Theilen Wasser zusammen, erhitzt zum Kochen und fügt währenddem eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali nach und nach hinzu. Die Styphninsäure löst sich Anfangs dabei auf, fügt man aber noch mehr Lösung von kohlensaurem Kali hinzu, so fällt eine nicht unbeträchtliche Menge styphninsaures Kali nieder. Sobald schliesslich die Flüssigkeit eine entschieden alkalische Reaction annimmt, kocht man einige Stunden und lässt dann abkühlen, worauf das styphninsaure Kali herauskrystallisirt. Man bringt es auf ein Filter, wäscht mit einer geringen Menge kalten Wassers aus und krystallisirt endlich ein- bis zweimal um, wonach das Salz vollkommen rein ist. Aus demselben kann man die Styphninsäure sehr leicht erhalten, wenn man die heisse Lösung des Salzes mit Salpetersäure behandelt.

Bringt man Styphninsäure zu einer kalten Lösung von unterchlorigsaurem Kalke, so bildet sich Chlorpikrin, wendet man dagegen hierbei Wärme an, so zersetzt sich die Styphninsäure vollständig und als alleinige Producte entstehen Kohlensäure und Chlorpikrin. Erhitzt man Styphninsäure mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, so wird sie gleichfalls unter Bildung von Chlorpikrin zerlegt, ohne eine Spur von Chloranil zu liefern. Bekanntlich liefert Pikrinsäure bei derselben Behandlung diesen Körper neben Chlorpikrin. Dieser Unterschied im Verhalten beider Säuren erscheint dem Verf. so durchgreifend, dass er es nicht für möglich hält die Styphninsäure als oxydirte Pikrinsäure ansehen zu dürfen, sondern ihr vielmehr eine von letzterer durchaus verschiedene Zusammensetzung beigelegt wissen will.

Den *Styphninsäure-Aether* gewann der Verf. durch Einwirkung von Iodäthyl auf das Silbersalz. Letzteres lässt sich sehr leicht darstellen, wenn man styphninsaures Kali in 20—25 Theilen heissen Wassers auflöst, und diese Lösung mit einem geringen Ueberschusse von salpetersaurem Silber fällt. Der Niederschlag wird gut mit kaltem Wasser ausgewaschen, in welchem er nur unbedeutend löslich ist, und bei mässiger Temperatur getrocknet. Die Umsetzung dieses Silbersalzes mit Iodäthyl geht leicht von Statten. Man bringt ersteres in eine Flasche, die mit einer langen Condensationsröhre verbunden ist, bringt 5 Theile Iodäthyl darauf und erhitzt 5—10 Minuten lang im Wasserbade. Dann lässt man erkalten, wechselt den Condensationsapparat und destillirt den Ueberschuss von Iodäthyl ab. Aus dem Rückstande zieht heisser Alkohol den Styphninsäureäther aus und scheidet denselben beim Abkühlen wieder in grossen Krystallen ab, die durch zwei- oder dreimalige Umkrystallisation in vollkommen reinem Zustande erhalten werden können. Der Aether krystallisirt in grossen dünnen Platten, die Anfangs

beinahe farblos sind, durch den Einfluss des Lichts aber schnell orangebraun werden. Er schmilzt bei 120°5 und verflüchtigt sich in höherer Temperatur, doch nicht ohne theilweise Zersetzung zu erleiden. In Alkohol und Aether, mehr noch in Benzol leicht löslich, weniger in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser. Beim Erhitzen mit Kali bildet sich styphninsaures Kali und Alkohol. Die Analyse führte zu der Formel: $\left.\begin{matrix}C_6N_3O_6H\\2\,C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2$ (gef. 39,85 — 39,84 C, 3,72 — 3,80 H; ber. 39,87 C, 3,66 H.)

Zum Schluss erwähnt der Verf. noch, dass er aus chrysamminsaurem Silber und Iodäthyl auch den in Nadeln krystallisirenden Chrysamminsäure-Aether erhalten habe, über den er bald Näheres mitzutheilen hofft. *(Journ. of the Chem. Soc. Ser. 2. Vol. 4. 236. June 1866.)*

Zusammen mit H. Müller hat der Verf. ferner den Pikrinsäure-Aether dargestellt. Zur Bereitung von pikrinsaurem Silber verfährt man am besten so, dass man überschüssiges kohlensaures Silber zu einer heissen Pikrinsäurelösung bringt, einige Minuten kocht, filtrirt und abkühlen lässt, worauf das Silbersalz in schönen glänzenden strahlenförmig vereinigten Krystallnadeln anschiesst. Man bringt es in vollkommen trockenem Zustande mit 5 Th. Iodäthyl zusammen, indem man durch diesen grossen Ueberschuss des letzterem eine zu heftige Reaction vermeidet, lässt einige Zeit stehen und erhitzt dann 5—10 Minuten im Wasserbade. Nachdem hierauf das überschüssige Iodäthyl abdestillirt worden ist, fügt man dem Rückstande 8 Th. Spiritus hinzu, kocht einige Zeit, filtrirt und lässt erkalten.

Wendet man statt reinen Iodäthyls eine alkoholische Lösung dieses Körpers an, so wird eine grosse Menge Pikrinsäure in Freiheit gesetzt und gleichzeitig bildet sich etwas Aethyl-Aether. Um den Pikrinsäureäther aus diesem Gemenge zu erhalten, muss man es eindunsten und mit Wasser kochen, dem man genug kohlensauren Kalk nach und nach hinzufügt, um alle freie Pikrinsäure zu sättigen. Der Pikrinsäure-Aether scheidet sich dabei als schweres Oel ab, das beim Abkühlen erstarrt und dann weiter gereinigt werden kann. Er bildet beinahe farblose, nur sehr schwach gelbliche Nadeln, die man oft von mehreren Zoll Länge erhalten kann. Unter dem Einflusse des Lichtes färbt er sich. Löslich in Iodäthyl, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und etwas in Wasser. Schmelzpunkt 78°5, Erstarrungspunkt 73°. Auf dem Platinbleche erhitzt, verbrennt er mit russender Flamme, im Röhrchen schmilzt er und verpufft schwach. Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz führte zu der Formel: $C_6N_3O_7H_2$, C_2H_5 (gef. 37,33 — 37,37 C, 2,76—3,18 H; ber. 37,36 C, 2,72 H.) *(Journ. of the Chem. Soc. Ser. 2. Vol. 4. p. 235. June 1866.)*

Ueber die Bildung von Rosolsäure und von Rosanilin,

von H. Caro.

Die Beobachtung, die der Verf. in Gemeinschaft mit Wanklyn vor einiger Zeit gemacht hat, dass Rosolsäure aus dem Rosanilin durch dieselbe Methode erhalten werden kann, wie Phenol aus dem Anilin, deutet auf das Bestehen eines gemeinsamen Kohlenwasserstoffkernes in Rosolsäure und Rosanilin, und zeigt die farbenerzeugende Säure und die farbenerzeugende Base als Glieder einer und derselben natürlichen Familie.

Rosolsäure wurde zuerst von Runge 1834 in dem Kohlentheere entdeckt und von ihm durch Behandlung der Rückstände von der Darstellung der Carbolsäure mit Kalk dargestellt. Trotzdem gerieth dieser interessante Farbstoff mehr oder weniger wieder in Vergessenheit, bis Tschelnitz 1857 seine Entstehung abermals bei der längeren Einwirkung von Kalk auf Carbolsäure beobachtete. In den folgenden Jahren fand H. Müller, dass eine Quantität rohen carbolsauren Kalks, die sich monatelang in einem warmen Raume befunden hatte, in eine rothe Masse übergegangen war, die bei der Behandlung mit Wasser eine prachtvoll dunkelrothe Färbung gab, und um dieselbe Zeit theilte auch A. Smith eine Beobachtung mit, dass Kalk in Berührung mit Carbolsäure eine rothe Substanz erzeuge. Diese rothe Farbe rührte von der Gegenwart eines rosolsauren Salzes her, und man stellte nun die ersten Versuche zu ihrer künstlichen Erzeugung an, indem man erst Dämpfe von Carbolsäure über erhitzten Kalk gehen liess, und dann mit mehr Erfolg, indem man phenylsaures Natron mit Mangansuperoxyd erhitzte. Dussart fand hierauf, dass Rosolsäure mit überschüssigem Kalke und Kali destillirt, wieder Carbolsäure regenerire, und Jourdin, dass Rosolsäure leicht bei Einwirkung von Quecksilberoxyd oder Chlorid auf Carbolsäure entstehe. Ferner beobachtete F. Fol die Bildung eines Farbstoffs, den er Xanthophenylsäure nannte, aus schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Phenol, und aus arseniger Säure und Phenyl-Cressylsäure oder ähnlichen Substanzen, und endlich stellten Schützenberger und Sengenwald rosolsaure Salze durch Erhitzen der Substitutionsproducte dar, die sie bei der Einwirkung von Chloriod auf Phenylalkohol erhalten hatten.

Alle diese Methoden beruhen auf einer mehr oder weniger directen Oxydation. Auf einem gänzlich hiervon verschiedenen Wege erzeugte Monnet Rosolsäure, indem er Sulphophenylsäure mit Iodamyl auf 130° erhitzte, während Perkin und Duppa durch Einwirkung von Phenylsäure auf Bromessigsäure bei 120°, oder durch Erhitzen eines Gemenges von Iod, Carbolsäure und von Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure u. s. w. die Rosolsäure erhielten. Endlich haben Kolbe und Schmitt gezeigt, dass, wenn man 1 Th. Oxalsäure mit $1^1/_2$ Th. farblosem Creosot des Handels und mit 2 Th. concentrirter Schwefelsäure auf 140—150° erhitzt, man eine mit Runge's Rosolsäure identische Säure erhalten kann.

Wie man sieht, ist bei den vorstehenden Untersuchungen nirgends der Grad von Reinheit des zu den Versuchen angewandten Phenols angegeben, und der Verf. hat sich daher zwei Fragen gestellt, die er durch die folgende Untersuchung entscheiden will: Ob nämlich, wenn die Bildung der Rosolsäure lediglich durch oxydirende Agentien erfolgt, die Gegenwart von Cressylalkohol neben dem Phenylalkohol unumgänglich nothwendig ist; und ob andererseits die Bildung von Rosolsäure aus einem von Cressylalkohol vollkommen freien Phenol gelingt, wenn man ein Glied der Fettsäurereihe als Reactionsmittel benutzt.

Das absolut reine Phenol, welches der Verf. zu seinen Versuchen verwandte, stellte derselbe sich aus salicylsaurem Kalke (aus Gaultheriaöl) dar. Es siedete bei 184° (corrigirt) und schmolz bei 41—42°. Es zeigte einen weinartigen Geruch und keine Neigung zu zerfliessen. Eine Mischung von Phenyl- und Cressylalkohol erhielt der Verf. durch wiederholte fractionirte Destillation der höher siedenden Theile des im Handel vorkommenden Cressols. Die Flüssigkeit war farblos, stark lichtbrechend, von schwachem, angenehmem Geruche und besass einen Siedepunkt von 194—199°. Schliesslich stellte der Verf. etwas Cressylalkohol dar, indem er ganz reines salzsaures Toluidin mit salpetriger Säure behandelte und die Lösung zum Kochen erhitzte. Unter Entwickelung von Stickstoff scheidet sich Cressylalkohol als schweres braunes Oel ab, das mit Nitroverbindungen verunreinigt ist. Behandlung mit Zinn und Salzsäure zerstört letztere, und wiederholtes Waschen und schliessliche Destillation über etwas metallischem Natrium giebt vollkommen farblosen Cressylalkohol.

Diese Substanzen wurden nun der Einwirkung von Mangansuperoxyd und Quecksilberoxyd bei Gegenwart kaustischer Soda und von Quecksilberchlorid, schwefelsaurem Quecksilberoxyd, arseniger Säure und Iod unterworfen, indem zu jedem Versuche dieselben Mengen des Alkohols angewandt wurden. Als Resultat ergab sich, dass keine Spur Rosolsäure aus reinem Phenyl- oder Cressylalkohol erhalten werden kann, dass aber das Gemisch beider sehr entschieden den gesuchten Farbstoff liefert. Es besteht demnach zwischen der Bildung von Rosolsäure und der von Rosanilin eine sehr schlagende Analogie, da man aus Versuchen von A. W. Hofmann weiss, dass auch Rosanilin weder aus Anilin, noch aus Toluidin durch oxydirende Agentien dargestellt werden kann, sondern dass dazu ein Gemenge beider Basen erforderlich ist.

Um die zweite Frage zu entscheiden, vermischte hierauf der Verf. reines Phenol mit Schwefelsäure und Oxalsäure in den von Kolbe und Schmitt angegebenen Verhältnissen, und erhitzte längere Zeit auf 160°. Es fand bei sehr geringer Gasentwickelung eine bedeutende Ausbeute an Rosolsäure statt. Derselbe Process, auf ein Gemisch von Phenol und Cressol angewandt, gab eine bedeutendere Gasentwickelung, während reines Cressol eine sehr starke Gasentwickelung und absolut keine Bildung von Rosolsäure lieferte. Die Bildung von Rosolsäure aus reinem Phenol fand der Verf. ferner bestätigt, als er nach Monnet 2 Th. reines Phenol, 1 Th. concentrirte Schwefelsäure und 2 Th. Iodamyl

vier Stunden lang auf 115—120° erhitzte, oder als er auf reines Phenol Bromessigsäure oder Eisessigsäure mit Iod in zugeschmolzenen Röhren wirken liess. Iodoform wirkt gleichfalls sehr energisch auf reines Phenol ein, wobei sich Iod und Iodwasserstoff entwickeln und eine grosse Menge Rosolsäure sich erzeugt. Reiner Cressylalkohol und Iodoform giebt keine Spur Rosolsäure.

Um nun ferner zu untersuchen, ob reines Anilin mit Körpern derselben Reihe Rosanilin giebt, wurde ersteres sowohl aus Indigo, als aus reinem Steinkohlentheerbenzol und aus Benzol aus Benzoësäure dargestellt. Es gab beim Erhitzen mit Iod, Quecksilberchlorid und arseniger Säure nur Spuren von Rosanilin. Als der Verf. jedoch Iodoform in mässiger Hitze darauf einwirken liess, trat eine sehr energische Reaction ein, und es bildete sich iodwasserstoffsaures Rosanilin in reichlicher Menge. Toluidin wird unter ähnlichen Umständen ebenfalls sehr heftig angegriffen, und giebt ein braunes Product, welches kein Rosanilin enthält. Aehnliche Resultate wurden ferner erhalten beim Erhitzen von reinem Anilin mit Iod und ameisensaurem Bleioxyd, oder bei der Einwirkung von Chloroform, Chlorkohlenstoff, Iodcyan auf reines Anilin.

Es scheint demnach hieraus hervorzugehen, dass Rosolsäure und Rosanilin Kohlenstoff aus der fetten und der aromatischen Reihe enthalten, weshalb zu ihrer Entstehung die Gegenwart je einer Substanz aus der fetten und aus der aromatischen Reihe nothwendig ist, mag nun die Verbindung aus der fetten Reihe Cressol oder Toluidin sein, welches nach den Untersuchungen von Tollens und Fittig Methyl enthält, oder mag sie ein einfacheres Glied dieser Reihe, Oxalsäure oder Iodoform sein. Die folgenden Gleichungen versinnlichen diese Bildungen des Rosanilins und der Rosolsäure und zeigen zugleich den Parallelismus, der zwischen diesen Bildungen besteht:

Anilin	Toluidin	Rosanilin
C_6N_7N	$+ 2C_7H_9N$	$= C_{20}H_{19}N_3 + 6H$
$C_6H_5(NH_2)$	$+ 2C_6H_4(CH_3)(NH_2)$	$= C_{20}H_{19}N_3 + 6H$
$3C_6H_5(NH_2)$	$+ 2C$	$= C_{20}H_{19}N_3 + 2H$
Phenol	**Cressol**	**Rosolsäure**
C_6H_6O	$+ 2C_7H_8O$	$= C_{20}H_{16}O_3 + 6H$
$C_6H_5(OH)$	$+ 2C_6H_4(CH_3)(OH)$	$= C_{20}H_{16}O_3 + 6H$
$3C_6H_5(OH)$	$+ 2C$	$= C_{20}H_{16}O_3 + 2H.$

(*Phil. Mag. Vol. 32. p. 126. August 1866.*)

Ueber einen praktischen Apparat zum Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren,

von Erlenmeyer.

Derselbe besteht aus einem parallelepipedischen Kasten von Eisenblech, der mit Ausnahme einer kleinen Oeffnung zum Einsetzen eines

Thermometers auf der oberen Fläche ringsherum geschlossen ist. Ueber denselben ist ein ebenso geformter Mantel von Eisenblech gestürzt, dessen Dimensionen nach allen Richtungen um ungefähr 6 Ctm. grösser sind, damit seine Flächen oben und an den Seiten von den entsprechenden Flächen des Kastens um 3 Ctm. abstehen. Dieser Mantel ist jedoch nur von fünf Seiten geschlossen, indem die der untersten Fläche des Kastens entsprechende fehlt. In den beiden kleinsten Flächen des Kastens und Mantels sind runde Oeffnungen ausgespart, durch welche 2 bis 4 oder mehr Stücke von eisernen Gasröhren so eingeschoben sind, dass ihre offenen Enden beiderseitig etwa um 3 Ctm. hervorragen. An die vier unteren Ecken des Kastens sind eiserne Füsse von solcher Höhe angenietet, dass eine unter den Kasten gestellte brennende Bunsen'sche Lampe die untere Fläche desselben gerade mit der Spitze ihrer Flamme berührt. Der Kasten wird so gestellt, dass die Röhren vollkommen horizontal liegen; die zugeschmolzenen Röhren werden in die Gasröhren eingeschoben und je nach der gewünschten Temperatur mit einer oder mehreren Bunsen'schen Lampen erhitzt.

Es ist kaum nöthig, die Vortheile besonders hervorzuheben, welche 1. durch den übergestürzten Mantel, 2. durch die vollkommen horizontale Lage der zugeschmolzenen Röhren in offenen Hülsen erreicht werden. Der Verf. erwähnt nur, dass in den beiderseits offenen eisernen Röhren, welche zur Aufnahme der zugeschmolzenen Röhren dienen, dieselbe Temperatur vorhanden ist, welche das oben eingesetzte Thermometer anzeigt; ferner, dass, wenn ein Rohr auch mit der allergrössten Heftigkeit explodirt, der Apparat, der weder beschwert, noch mit seinen Füssen an der Unterlage befestigt zu werden braucht, sich nicht vom Platze rührt. Das Thermometer bleibt vollkommen unversehrt, und es explodirt keine der anderen zugeschmolzenen Röhren mit, wenn nicht Gründe dazu in ihr selbst vorhanden sind. Der Mechanicus Desaga in Heidelberg verfertigt solche Apparate in allen nur gewünschten Grössen, und ihren Gebrauch hat der Verf. schon seit längerer Zeit sehr vortheilhaft befunden. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 139. Heft 1. S. 75. Juli 1866.*)

Notizen.

Goebel, Ad., Untersuchung des Carnallits von Maman in Persien und über die wahre Ursache der rothen Färbung mancher natürlicher Salze. *(Bull. de l'acad. impér. de St.-Pétersb. T. 9. p. 1.)* Bemerkungen zu dieser Abhandlung von J. Fritsche. *(Ebend. p. 56.)*

Gore, G., Verhalten von Schwefelkohlenstoff gegen Metalloide, Metalle und deren Verbindungen unter einander, Salze etc. *(Phil. Magaz. 4. Ser. Vol. 30. p. 414. Decbr. 1865.)*

Grabowski, Apparat zur Phosphorsäureanhydrid-Bereitung. *(Wiener akadem. Ber. Bd. 52. S. 170. Juni 1865.)*

Gräger, Ueber die Prüfung der Kohlensäure auf einen Gehalt an atmosphärischer Luft oder anderen Gasen. *(Journ. f. prakt. Chem. Bd. 97. S. 318.)*

Griess, P., Ueber neue organische Verbindungen, in denen Wasserstoff durch Stick-

stoff vertreten ist. Zusammenstellung der früheren Untersuchungen des Verf., über welche in diesem Journale bereits zu wiederholten Malen referirt ist. *(Journ. of Chem. Soc. II. Ser. Vol. 3. p. 268 u. 298; August, Novbr. u. Decbr. 1865.* — Auch *Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 97. S. 369.)*

GRÜNEBERG, Ueber die Fabrication des Portlandcäments. *(Polytechn. Centralbl. 1865. S. 395.)*

HAHN, H., Chemische Untersuchung der Salinenproducte von den Königl. Hannover'schen Salinen von Salzderhelden, Sülbeck und Rothenfelde. *(Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 1865. No. 7 u. 9.)*

v. HAIDINGER, Der Meteorit von Taranaki. *(Wiener Akad. Ber. Bd. 52. S. 151. Juni 1865.)*

v. HAUER, C., Ueber eine Reihe von Verbindungen der Vitriole in bestimmten Aequivalentverhältnissen. *(Poggend. Ann. Bd. 125. S. 635. Septbr. 1865.)*

HERMANN, Ueber die Scheidung der Zirkonsäure von Titansäure und einigen anderen Substanzen, sowie wiederholte Prüfung des Aeschinits auf einen Gehalt an Zirkonerde. *(Journ. für prakt. Chemie. Bd. 97. S. 337.)* — Ueber die Zusammensetzung des Tschewkinits. *(Ebend. S. 345.)* — Ueber den Ilmensäure-Gehalt des Columbits von Grönland. *(Ebend. S. 350.)*

HITTORF, W., Zur Kenntniss des Phosphors. *(Poggendorff's Annal. Bd. 126. S. 193. Octbr. 1865.)*

HOFMANN, P. W., Notiz über Versuche über Calciumoxysulphuret. *(Compt. rend. T. 62. p. 291. Févr. 1866.)*

HOUZEAU, A., Ueber die chemische Activität der Luft als Normalzustand der Atmosphäre und über die Beziehungen, welche zwischen der Zunahme dieser Activität und gewissen atmosphärischen Störungen existiren. *(Compt. rend. T. 62. p. 426. Févr. 1866.)*

———— Ueber die arsenhaltige Salzsäure des Handels. *(Ann. de Chim. et de Phys. 4. sér. T. 7. p. 484. Avril 1866.)*

HOWARD, Analyse einiger Proben roher toskanischer Borsäure. *(Chem. News No. 306. p. 171. Octbr. 1865.)*

JACKSON, Ueber die californischen Gold- und Silberminen. *(Compt. rend. T. 61. p. 947. Novbr. 1865.)* — Mittheilungen über die Silberminen von Nevada. *(Ebend. p. 998. Décbr. 1865.)*

JRANNEL, Untersuchung über übersättigte Lösungen (Fortsetzung der *Centralbl. 1865. S. 1166* erwähnten Arbeit des Verf.). *(Ebend. T. 62. p. 37. Janv. 1866.)* — Zur Geschichte des essigsauren Natrons. *(Ebend. p. 834.)*

JELLETT, Polarisationsinstrument. *(Polytechn. Journ. Bd. 178. S. 158.)*

JENZSCH, G., Ueber amorphe Kieselerde. *(Poggend. Ann. Bd. 126. S. 497. Novbr. 1865.)*

JULIEN, ALEXIS A., Ueber den Metabrushit, Zeugit, Ornithit und andere Mineralien von Sombrero. *(Silliman Americ. Journ. 2 Ser. Vol. 40. p. 367. Novbr. 1865.)*

KAPPESSER, C., WOODWORD's patentirter Dampf-Kupolofen. *(Polytechn. Journ. Bd. 179. S. 150.)*

KRAUT, K., Ueber die Constitution der Salicylverbindungen. *(Zeitschrift für Chemie. Neue Folge. Bd. 1. Heft 19 u. 20. S. 585.)*

KÜP's Patentgasbrenner, ein unten mit einem Mantel, der auf- und niedergeschraubt werden kann, umgebener gewöhnlicher Brenner, welche Einrichtung gestattet, den Luftzutritt so zu reguliren, dass das Maximum von Helligkeit erzielt wird. *(Böttger's polytechn. Notizblatt. 1865. No. 24.)*

LARTET, Ueber die Veränderungen des Salzgehaltes des rothen Meeres. *(Compt. rend. T. 62. p. 1333. Juin 1866.)*

Leblanc, F., Ueber die Construction der von Dumas und Regnault zur Prüfung der Helligkeit der Leuchtgasflamme benutzten photometrischen Apparate im Allgemeinen, sowie über eine von Deleuil construirte Wage mit automatischer Signalvorrichtung. *(Polytechn. Journ. Bd. 180. S. 122. April 1866.)*

Lecroix' Schmelzfarben für Porcellan- und Glasmalerei; Bericht über dieselben von Salvetat. *(Bull. de la Soc. d'encourag. 1865. S. 658. — Polytechn. Journ. Bd. 179. S. 411. März 1866.)*

Leisler, Louis, Verfahren zur Gewinnung von Brom und Bromverbindungen, namentlich aus der Mutterlauge des Seewassers: Behandlung mit doppeltchromsaurem Kali und Säure und Auffangung der Bromdämpfe in einem mit Eisen beschickten Condensator. *(Mechanics Magaz. 1865. p. 380.)*

Lefort hat Harnstoff in der Milch der Pflanzenfresser nachgewiesen. *(Compt. rend. T. 62. p. 190. Janv. 1866.)*

Leymerie, Ueber den Ophit der Pyrenäen. *(Ebend. T. 61. p. 1105. Décbr. 1865.)*

Liebermeister, E., Ueber die Darstellung von Roheisen und Stahl. *(Berg- u. Hüttenmänn. Zeitg. 1865. No. 19. 20. 21.)*

Liecke, Ueber Nitroglycerin oder Sprengöl. Ein Bericht über die Zusammensetzung, Darstellung und Anwendung desselben. *(Polytechn. Journ. Bd. 179. S. 157.)*

Loschmidt, Beiträge zur Kenntniss der Krystallformen organischer Verbindungen. *(Wien. akad. Ber. Bd. 51. S. 384. April 1865.)*

Luckow, C., Bestimmung von Silber, Wismuth, Blei und Mangan auf elektrolytischem Wege. *(Polytechn. Journ. Bd. 178. S. 42.)*

Ludwig, E., Die Therme von Tobelbad. *(Wien. akad. Ber. Bd. 52. S. 264. Juli 1865.)*

Marcus, Apparat zur Beleuchtung mittels Luft, welche durch Petroleum carbonisirt ist. *(Wochenschr. des niederösterr. Gewerbevereins 1866. No. 4. — Polyt. Journ. Bd. 179. S. 232.)*

Marignac, C., Ueber die Verbindungen des Niobiums. *(Arch. d. sciences phys. et nat. Juill. et Août 1865, Janv. 1866. — Ann. de Chim. et de Phys. 4. sér. T. 8. p. 5. Mai 1866. — Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 94. S. 304 u. Bd. 97. S. 449.)*

Matthews, Henry, Ueber die Reinheit von Bromiden und Iodiden des Handels, Analysen von Kalium-, Ammonium- und Cadmiumbromür und von Ammonium- und Cadmiumiodür. *(Chem. News No. 305. p. 163. Octbr. 1865.)*

Maumené, E. J., Ueber den Ursprung der Schwefelwässer in den Pyrenäen. *(Compt. rend. T. 61. S. 846. Novbr. 1865.* — Ueber die Theorie der Entstehung von Aethern. *(Bull. de la Soc. Chim. p. 13. Janv. 1866.)* — Allgemeine Theorie der Verwandtschaft. *(Compt. rend. T. 62. p. 697. Mars 1866.)*

——— und Rogelet, Notiz über den löslichen Theil des Wollfettes und über die Pottasche, die man daraus gewinnt. *(Bull. de la Soc. Chim. p. 472. Décbr. 1865.)*

Menelaus, Rotirender Puddelofen. *(Polytechn. Journ. Bd. 179. S. 153.)*

Miller, W. H., Krystallformen einiger Thalliumverbindungen: salpetersaures —, kohlensaures Thallium und Sulphocyanthallium. *(Phil. Magaz. 4. Ser. Vol. 31. p. 153. Febr. 1866.)*

Moride, Ed., Ueber die Fabrication des Varek. Neue Methode zur Darstellung von Brom und Iod und Bestimmung derselben mittels unterschwefligsaurer Alkalien *(Compt. rend. T. 62. p. 1002. Avril 1866.)*

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 44. Neue Folge. 11. Jahrg. 12. September 1866.

Inhalt. Ueber die Gase, welche durch Erhitzen von trockenen Körpern entfernt werden können, von Dr. E. BLUMTRITT. — Ueber die Einwirkung salpetriger Säure auf Naphthylamin, von ERNEST CHAPMAN. — Ueber die Einwirkung von Hitze auf Eisenoxydhydrat bei Gegenwart von Wasser, von EDWARD DAVIES. — Vorzügliches Schwarz auf Baumwollengarn. — Bestimmung der Phosphorsäure bei Gegenwart von Eisenoxyd, Thonerde und Kalk, von BRASIER. — Zusammensetzung des beim Auswalzen des Eisens sich bildenden Glühspahns, von BEAUJÉ und MENE.

Ueber die Gase, welche durch Erhitzen von trockenen Körpern entfernt werden können,

von Dr. E. BLUMTRITT.

Auf Veranlassung des Prof. Dr. REICHARDT unternahm es der Verf., verschiedene trockene Substanzen auf die von denselben absorbirten oder verdichteten Gase zu untersuchen. REGNAULT benutzte für den Zweck der Bestimmung der in Wasser gelösten Gase ein mit Wasser vollständig erfülltes und ebenso mit Gasentwickelungsrohr versehenes Gefäss, und leitete die Gase unter Quecksilber. Aehnlich wurden, nur unter Wasser, die ersten Versuche hier ausgeführt, da es zunächst galt, passende Apparate erst aufzufinden. Ein Kolben wurde nach Eintragen der Substanz sogleich mit gekochtem und wieder erkaltetem Wasser gefüllt, ebenso das Gasentwickelungsrohr, pneumatische Wanne und Eudiometer. Gewöhnliches Brunnenwasser, durch längeres Kochen von Luft und durch Filtriren von sonstigen Verunreinigungen befreit, wurde in gut schliessenden Gefässen aufbewahrt, sehr oft erneuert und womöglich nur aus vollständig gefüllten Flaschen entnommen.

Die ersten und vorläufigen Versuche wurden mit Glas in verschiedenem Grade der Zertheilung angestellt. Die Substanz wurde in bestimmter Menge in den Kolben gegeben und sofort Wasser aufgefüllt. Hierbei zeigte sich der Umstand, dass schon beim Füllen des Kolbens mit Wasser Gas von der Substanz entwich, verdrängt wurde, bevor der Schluss des Apparates bewerkstelligt werden konnte. Dieses beim

Uebergiessen der Substanz mit Wasser und bei öfterem Umschütteln entweichende Gas konnte mit Genauigkeit nicht bestimmt werden und ging deshalb verloren. Die so mit Wasser vollständig erfüllte Flasche von circa 250 C.-C. Inhalt wurde darauf vorsichtig durch den die Gasentwickelungsröhre enthaltenden Kork verschlossen, so dass letztere sich gleichzeitig mit Wasser erfüllte und sofort unter das Eudiometer eingeführt werden konnte. Sodann wurde allmälig steigernd bis zum Sieden erhitzt und so lange fortgefahren, als noch Gasblasen in die Messröhre eintraten. Die Entwickelung der Gase beginnt sehr bald bei dem Erwärmen, lebhafter bei beginnendem Kochen, und musste letzteres verschieden lange ($^1/_4$—$^1/_2$ Stunde) unterhalten werden, bis die Austreibung von Gasen beendet war, oder nur verschwindend kleine Menge noch sich zeigten.

Die Resultate dieser Untersuchungen mögen jedoch übergangen werden, obgleich sie eine geraume Zeit in Anspruch nahmen, um die Unzulänglichkeit derselben ein mal klar zu machen und eine andere Methode gründen zu helfen. Die Analysen erstreckten sich auf Glas und Sand in verschiedener Feinheit der Zertheilung, auf Thon und kohlensauren Kalk. Bei den letzteren, specifisch leichteren und fein zertheilten Stoffen trat ferner der Uebelstand ein, dass immer Theile der Substanz mit übergerissen wurden und zur Verstopfung der Gefässe führten.

Eine weitere grosse Unannehmlichkeit entstand durch ungemein häufige Zertrümmerung der Kolben, selbst bei vorsichtigster allmäliger Erwärmung über freiem Feuer, im Sandbade, oder im Paraffinbade. Gewöhnlich sprangen die Kolben nach 2- oder 3maligem Gebrauche und wurde so eine ganze Reihe verunglückter Versuche zu Wege gebracht.

Diese Umstände vereint gaben schliesslich Veranlassung, die ganze Methode zu verändern. Das als Sperrflüssigkeit angewendete Wasser war, wie schon einmal erwähnt, kochend heiss in entsprechende Gefässe filtrirt und unter gutem Schlusse aufbewahrt worden. Immerhin war es geboten, dieses selbst einmal direct auf etwa noch entweichende Gase zu untersuchen, analog wie Regnault die Absorptionsfähigkeit des Wassers für atmosphärische Luft, in gleichem Apparate, durch Kochen desselben bestimmte.

1000 Theile gekochtes und so geschlossen wieder erkaltetes Wasser gaben 5,95 C.-C. Gas. (Enthaltend 25,56 Vol. p. c. O u. 74,44 Vol. p. c. N.)

1000 Theile ganz frisch destillirtes Wasser ergaben auf gleiche Weise: 1) 12,7 C.-C. Gas (enthaltend 38,46 O und 61,54 N)*) 2) 14,2 C.-C. Gas (enthaltend 29,06 O u. 70,94 N). Bei den letzten Versuchen differiren die Resultate sehr bedeutend, beide ergaben jedoch eine stärkere Absorption von Sauerstoff gegenüber dem gewöhnlichen gekochten Wasser.

Besonders die hierdurch gewonnene Einsicht in das schwankende

---

* Hier wie später Volumenprocente.

Verhalten des Wassers und den Gehalt an Gasen, sowie die Ueberzeugung, dass so gewonnene Resultate mit anderen Substanzen höchst relativ ausfallen müssen, drängten immer mehr zu einer anderen Methode.

Alle diese Uebelstände wurden durch den vom Prof. REICHARDT construirten Quecksilberapparat vollständig beseitigt: Derselbe besteht aus einem zur Aufnahme der Substanz bestimmten Röhrchen, geschlossen durch einen doppelt durchbohrten Kautschuckpfropfen, welcher in seiner Durchbohrung einmal ein Gasentwickelungsrohr, anderentheils eine Kugelröhre trägt, in der sich ein am unteren Ende mit etwas Wachs versehener Eisendraht befindet. Die beim Gebrauche des Apparates nothwendig werdenden Manipulationen sind folgende: nachdem das Gewicht des leeren Röhrchens bestimmt worden ist, wird die zu untersuchende Substanz in dasselbe eingefüllt und durch Aufklopfen des Röhrchens möglichst dicht vereint. Die zweite Wägung ergiebt durch Gewichtszunahme die angewandte Substanzmenge. Hierauf wird ein Stückchen feines Eisendrahtnetz genau der Oeffnung der Röhre entsprechend geschnitten und der Substanz aufgedrückt; es verhindert dasselbe das Uebergehen von Substanztheilchen beim Erhitzen. Durch Aufsetzen des Kautschuckpfropfens auf das Röhrchen wird sodann der Schluss und die Zusammensetzung des Apparates vollendet. Nachdem nun das Röhrchen wie die Kugelröhre passend befestigt wurden, füllt man die vorerst durch den Eisendraht geschlossene Kugelröhre theilweis mit Quecksilber und bringt das Entwickelungsrohr unter Quecksilber. Durch Emporziehen des Drahtes füllt das Quecksilber zunächst den Raum über der Substanz im Röhrchen und sodann das Entwickelungsrohr an, und treibt so die vorhandene Luft vollständig aus. Es ist hierbei zu beachten, dass der Schluss wieder erfolgt ist, bevor sich die Kugelröhre völlig entleert, da sonst durch dieselbe wieder Luft in den Apparat eindringt. Nach Austreibung der Luft wird die Entwickelungsröhre mit dem Eudiometer in Verbindung gesetzt. Die Erhitzung der im Röhrchen befindlichen Substanz geschieht in einem mit Parafin gefüllten Tiegel und die Temperatur wurde bis auf 140° gesteigert, d. h. bis zur anfangenden Dampfentwickelung des erhitzten Paraffins. Der Versuch ist beendet, wenn das in der Substanz gewöhnlich enthaltene Wasser nicht mehr in Dampfform, sondern in Tropfen übergeht, wenigstens wurde bei keinem Versuche eine spätere Gasentwickelung noch beobachtet.

Um das Verhalten des Quecksilbers beim Erwärmen festzustellen, wurde der Apparat ein mal nur mit Quecksilber gefüllt und im Paraffinbade längere Zeit wie angegeben erhitzt; es ergab sich hierbei, dass Quecksilber kein Gas entwickelte, somit ohne alles Bedenken als Sperrflüssigkeit verwendet werden konnte. Die Versuche wurden zunächst unmittelbar den früheren angereiht.

Thon. Derselbe wurde fein zerrieben angewendet in der bei Jena gewöhnlichen kalkhaltenden Form.

I. 17,400 Grm. lufttrockener Thon gaben 8,6 C.-C. Gas, enthaltend 1,86 C.-C. O.

Da diese Versuche von nun an mit weit grösserer Sicherheit und Genauigkeit ausgeführt werden konnten, so wurde selbstverständlich die Beobachtung von Druck und Temperatur gleichzeitig und stets in Rechnung gebracht. Die folgenden tabellarischen Ueberblicke berechnet auf 100 Th. Substanz, beziehen sich demnach stets auf trockenes Gas bei Normaldruck und Temperatur. Gleichzeitig gestattete Quecksilber die Ermittelung noch anderweitiger Gasarten, und so wurde vorerst hier namentlich auf Kohlensäure Rücksicht genommen, da diese ein überall verbreiteter Bestandtheil der Atmosphäre ist und wichtig in der vielfachsten Beziehung der chemischen Thätigkeit in der Natur.

II. Aus 100 Grm. nicht präparirtem Thone wurden 32,89 C.-C. trocknes Gas bei Normaldruck und Temperatur, bestehend aus 21,94 O, 63,61 N, 14,45 CO_2, erhalten.

Infolge der sowohl den alkalischen und anderen Erden, als auch den Verbindungen derselben allgemein zuerkannten Wichtigkeit bei der Salpetersäurebildung, sowie in Berücksichtigung der bedeutenden Bindungsfähigkeit dieser Bodenbestandtheile für Wasser und Ammoniak, erschien auch die Bestimmung des Ammoniaks und der Salpetersäure geboten.

Die Salpetersäure wurde nach dem Verfahren von Siewert (*Fres. Lehrbuch d. quant. Analyse. S. 431*) bestimmt, welches bekanntlich auf Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak beruht. Um Ammoniak und Salpetersäure in derselben Substanzmenge zu bestimmen, wurde nach Angabe von Reichardt die Substanz zunächst nur mit Kalihydrat und Alkohol zusammengebracht, und erst nachdem das Ammoniak ausgetrieben und neue Säure vorgeschlagen worden war, wurde nach Siewert's Angabe Eisen und Zinkfeile zugesetzt. Das Erhitzen der Kochflasche geschah anfänglich im Sandbade. Die zu hohe und ungleichmässige Erwärmung desselben veranlasste jedoch unaufhörlich ein so bedeutendes Stossen der Substanz, dass das leichtmögliche Uebergehen von Kalitheilchen in den mit titrirter Säure gefüllten Kolben das Gelingen des Versuchs jeden Augenblick in Frage stellte. Bei Vertauschung des Sandbades mit dem Wasserbade wurde dieser Uebelstand völlig beseitigt. Nach Beendigung des Versuchs wurde die noch freie Säure durch Titriren bestimmt. Zur Neutralisation des sich entwickelnden Ammoniaks wurde Normalschwefelsäure und zur Saturation der überschüssigen Säure $^1/_{10}$ Normalnatronlauge verwendet.

Zunächst wurde nun das im rohen Thone enthaltene Ammoniak nach Reichardt's Angabe bestimmt und es kamen hierzu 16 Grm. Substanz zur Verwendung. Nach Austreibung des Ammoniaks wurden die vorgeschlagenen 10 C.-C. Normalschwefelsäure auf 200 C.-C. verdünnt. Den Titrirversuchen zufolge entsprachen 2 C.-C. dieser Flüssigkeit 0,9 C.-C. $^1/_{10}$ Normalnatronlauge, dies ergiebt 0,132 p. c. Ammoniak. Salpetersäure konnte nicht nachgewiesen werden.

Kohlensaurer Kalk (*Kreide*). Hierzu wurde gewöhnlich Schlemmkreide des Handels benutzt:

	100 Grm. der Substanz gaben an trocknem Gase bei Normaldruck und Temperatur.	100 Volumina des Gases bestehen aus		
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure.
I.	47,11	0	100	0
II.	39,85	0	100	0
Mittel	43,48	0	100	0

Es hatte somit diese Kreide ausschliesslich Stickstoff absorbirt. Dieses merkwürdige Resultat findet durch frühere Versuche, welche bei Verwendung des Wassers als Sperrflüssigkeit angestellt wurden, volle Bestätigung.

Es ergaben 100 Grm. Substanz durchschnittlich 10 C.-C. Gas; jedoch konnte bei vier sich folgenden Versuchen, nach Zufügung von Wasserstoffgas zu den erhaltenen Gasmengen, ein explosives Gasgemenge nicht erhalten werden.

Zur Bestimmung des in der Kreide erhaltenen Ammoniaks wurden 10 Grm. Substanz verwendet, und nach Beendigung des Versuchs die vorgeschlagenen 10 C.-C. Normalsäure auf 200 C.-C. verdünnt. 2 C.-C. der so erhaltenen Flüssigkeit bedurften 0,8 C.-C. $^1/_{10}$ Normalnatronlauge zur Saturation; dies entspricht einem Procentgehalte von 0,425 p. c. Ammoniak.

Die Untersuchung derselben Substanz auf Salpetersäure ergab nur ein negatives Resultat, denn 2 C.-C. der auf 254 C.-C. verdünnten 10 C.-C. Normalschwefelsäure bedurften zur Sättigung 0,8 C.-C. $^1/_{10}$ Normalnatronlauge.

Um kohlensauren Kalk in möglichst feiner Zertheilung der Untersuchung unterwerfen zu können, wurde derselbe künstlich durch Fällen dargestellt. Der so erhaltene frisch gefällte kohlensaure Kalk ergab lufttrocken untersucht Folgendes.

	100 Grm. gaben an trockenem Gas bei Normaldr. u. Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus		
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure.
I.	67,30	18,39	81,61	
II.	62,89	20,00	80,00	0
Mittel	65,09	19,19	80,81	0

Es hatte sich somit der Gasgehalt des kohlensauren Kalkes bei der auf chemischem Wege ermöglichten feineren Zertheilung erhöht.

Die Kreide enthielt von den Gemengtheilen der Atmosphäre ausschliesslich N, jedoch ist auch bei dem frisch gefällten kohlensauren Kalk ein für N grösseres Absorptionsvermögen unverkennbar. Bemerkenswerth ist, dass in der Kreide Salpetersäure nicht nachgewiesen werden konnte.

Gyps. $CaO,SO_3 + 2HO$. Fein zertheilter Fasergyps ergab im lufttrocknen Zustande folgende Gasmengen:

	100 Grm. der Substanz gaben an trocknem Gase bei Normaldruck und Temperatur	100 Volumina des Gases bestehen aus		
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure
I.	24,71	18,53	81,47	
II.	14,49	18,62	81,38	0
III.	12,57	20,00	80,00	0
Mittel	17,25	19,05	80,95	0

Die Vergleichung dieser Durchschnittszahlen mit den bei der Kreide erhaltenen ergiebt für letztere ein grösseres Absorptionsvermögen für Gase. Dagegen nähert sich die procentische Zusammensetzung des aus dem schwefelsauren Kalk erhaltenen Gases dem aus den frisch gefällten kohlensauren Kalke erhaltenen, d. h. es enthielt das Gasgemenge den N in etwas grösserer Menge als die atmosphärische Luft, während Kohlensäure überhaupt nicht vorhanden war.

Zur Ammoniakbestimmung kamen 16 Grm. Substanz in Anwendung. Nach Beendigung des Versuchs wurde die 10 C.-C. Normalschwefelsäure enthaltende Flüssigkeit auf 118 C.-C. verdünnt; 2 C.-C. hiervon entsprachen 1,8 C.-C. $^1/_{10}$ Normalnatronlauge; dies ergiebt 0,244 p. c. Ammoniak. Nach Austreibung des Ammoniaks wurde die Substanz auf Salpetersäure untersucht. Bei einer Verdünnung der vorgeschlagenen 10 C.-C. Normalschwefelsäure auf 156 C.-C., entsprachen 2 C.-C. der so erhaltenen Flüssigkeit 1,3 C.-C. $^1/_{10}$ Normalnatronlauge; es war somit keine Salpetersäure vorhanden.

Die wider Erwarten geringe Menge des gefundenen Ammoniaks erklärt sich wohl aus dem geringen Bindungsvermögen der trockenen Substanzen für dasselbe.

Torf (*Holztorf*). Der untersuchte, möglichst fein zertheilte Torf ergab im lufttrockenen Zustande Folgendes:

	100 Grm. der Substanz gaben an trocknem Gase bei Normaldruck und Temperatur.	100 Volumina des Gases bestehen aus			
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure	Kohlenoxydgas.
I.	221,11	4,60	44,84	50,56	
II.	140,04	0			
III.	126,59	0	48,63	51,37	0
Mittel	162,58	4,60	44,44	50,96	0

Der Sauerstoff scheint sich mit den im Torfe vorhandenen, einmal in Zersetzung begriffenen organischen Materien, auch bei nur geringer Feuchtigkeitsmenge zu Kohlensäure verbinden zu können, und zwar scheint diese Umbildung eine sehr energische, der Sauerstoffabsorption parallelgehende zu sein.

Die Bestimmung des vielleicht gleichzeitig vorhandenen Kohlenoxydgases geschah in diesem, wie in den folgenden Fällen durch Absorption mit einer ammoniakalischen Lösung von schwefligsaurem Kupferoxydul.

Da letzteres jedoch neben Kohlenoxyd auch Kohlensäure und Sauerstoff absorbirt, so wurden die Mengenverhältnisse der letztge-

nannten Gase durch einen vorhergehenden Versuch ermittelt und die erhaltenen Zahlenwerthe von den durch $Cu_2O,SO_3 + NH_3$ gefundenen abgezogen. Der Rest wurde als CO in Rechnung gebracht.

Holzkohlen. Zunächst wurde Kohle von Coniferenholz, wie solche als Brennmaterial in den Handel kommt, der Untersuchung unterworfen, und kurz vor dem Verbrauche fein zertheilt.

	100 Grm. der Substanz gaben an trocknem Gase bei Normaldruck und Temperatur.	100 Volumina des Gases bestehen aus			
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure	Kohlenoxydgas.
I.	111,40	0	100	0	0
II.	217,02	0	?		
Mittel	164,21	0	100	0	0

Ammoniak sowohl als Salpetersäure konnten nicht nachgewiesen werden. Das Gas bestand also ausschliesslich aus Stickstoff. Dieses merkwürdige Resultat ward Veranlassung, frisch dargestellte Holzkohlen auf absorbirte Gase zu untersuchen.

Die Darstellung derselben geschah im bedeckten Tiegel. Eine möglichst dichte Schichtung des Materials sowohl, als auch vollständige Füllung des Tiegels ist nothwendig, da bei einer nur einigermaassen grösseren mit in den Tiegel eingeschlossenen Luftmenge ein Theil des Materials verascht wird.

Kohle von Populus pyramidalis, ganz frisch dargestellt und fein zerrieben. Um die Bestimmung der einer abgewogenen Substanzmenge entsprechenden Volumtheile ausführen zu können, wurde das zur Aufnahme der Substanz bestimmte Röhrchen mit 5 und 10 C.-C. Theilung versehen, und je nach der erfahrungsmässig oder voraussichtlich zu erhaltenden Gasmenge bis zur 5. oder 10. C.-C. Marke angefüllt.

	100 Grm. oder durchschnittlich 235,49 C.-C. Substanz ergaben an trocknem Gase bei Normaldr. und Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus			
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure	Kohlenoxydgas.
I.	485,06	0			
II.	442,03	0	83,46	16,54	
III.	473,77	0	83,54	16,46	0

1 C.-C. der Substanz hatte somit im Mittel 1,98 C.-C. trocknes Gas absorbirt.

Zur Bestimmung des Ammoniaks wurden 5 Grm. Substanz in bisheriger Weise behandelt. 2 C.-C. der auf 220 C.-C. verdünnten 10 C.-C. Normalschwefelsäure entsprachen 0,9 C. C. $^1/_{10}$ Normalnatronlauge; dies giebt 0,042 p. c. Ammoniak. — Salpetersäure konnte nicht nachgewiesen werden.

Kohle von Fraxinus excelsior, fein zertheilt, kurze Zeit nach der Darstellung untersucht:

	100 Grm. oder durchschnittlich 274,95 C.-C. Substanz ergaben an trocknem Gase bei Normaldr. und Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus			
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure	Kohlenoxydgas.
I.	375,38	14,63	76,27	9,10	
II.	519,54	15,04	?		
III.	424,08	14,94	75,96	9,10	0

Somit verdichtete 1 C.-C. der Substanz 1,59 C.-C. trocknes Gas bei Normaldruck und Temperatur.

Ammoniak und Salpetersäure konnten nicht nachgewiesen werden.

Kohle von Alnus glutinosa, fein zerrieben:

	100 Grm. oder durchschnittlich 262,11 C.-C Substanz ergaben an trocknem Gase bei Normaldr. und Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus			
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure	Kohlenoxydgas.
I.	259,37	0	?	5,42	
II.	387,11	0	?		
III.	214,74	0	88,27	5,42	6,31

Somit hatte 1 C.-C. Substanz 1,09 C.-C. trocknes Gas bei Normaldruck und Temperatur verdichtet.

Bei Darstellung der Kohlen im bedeckten Tiegel erklärt sich die Bildung von Kohlenoxydgas wohl einfach durch verhinderten Luftzutritt, die Vereinigung des gesammten vorhandenen Sauerstoffes zu Kohlensäure bei langsamer, sowie die nur theilweise Bildung dieses Gases bei schneller Erkaltung der gebildeten Kohlen.

Ausserdem scheint eine grössere Dichte der Kohlen der Vereinigung des Sauerstoffs zu Kohlensäure günstig zu sein. Ein hierauf bezüglicher Versuch mit derselben

Kohle von Alnus glutinosa in Stücken ergab:

100 Grm. der Substanz ergaben an trocknem Gase bei Normaldruck und Temperatur.	100 Volumina des Gases bestehen aus		
	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure.
117,67	0	78,88	21,12

Thierkohle, längere Zeit aufbewahrt, in Pulverform untersucht:

	100 Grm. oder durchschnittlich 92,48 C.-C. Substanz ergaben an trocknem Gas bei Normaldr. und Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus			
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure	Kohlenoxyd.
I.	99,90	0	?		
II.	72,38	0	52,64	47,36	
III.	81,03	0	55,74	44,26	0

Somit hatte 1 C.-C. der Substanz 1,62, im Mittel 0,91 C.-C. trocknes Gas bei Normaldruck und Temperatur verdichtet.

Ammoniak und Salpetersäure konnten nicht nachgewiesen werden.

Dieselbe Thierkohle mit Salzsäure ausgezogen und geglüht:

	100 Grm. oder durchschnittlich 173,01 C.-C. Substanz ergaben an trocknem Gase bei Normaldr. und Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus			
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure	Kohlenoxyd.
I.	220,62	0	?		
II.	151,59	0	93,69	6,31	
III.	161,83	0	93,63	6,37	0

Somit verdichtete 1 C.-C. der Substanz im Mittel 1,02 C.-C. trocknes Gas bei Normaldruck und Temperatur.

Augenfällig ist das grössere Absorptionsvermögen der nicht mit Salzsäure behandelten Thierkohle für Kohlensäure, gegenüber der mit Salzsäure ausgezogenen; es liegt die Vermuthung nahe, dass die in ersterer enthaltenen Salze das Absorptionsvermögen derselben für Gase erhöhen.

Eisenoxyd, a) aus einer chemischen Fabrik bezogen, wurde nach längerem Aufbewahren in geschlossenen Gefässen auf seinen Gasgehalt untersucht.

	100 Grm. oder durchschnittlich 91,37 C.-C. der Substanz ergaben an trocknem Gase bei Normaldr. und Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus		
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure.
I.	278,56	0		
II.	224,64	1,43	32,64	65,93
III.	251,57	0	35,30	64,70

Somit hatte 1 C.-C. der Substanz im Mittel 2,75 C.-C. trocknes Gas bei Normaldruck und Temperatur verdichtet.

Die bedeutende Menge der gefundenen Kohlensäure liess vermuthen, dass das untersuchte Eisenoxydhydrat Oxydul enthalte. Ferridcyankalium bewirkte in der salzsauren Lösung der Substanz keine Fällung, sondern nur eine dunkelblaugrüne Färbung, somit war der Oxydulgehalt ein äusserst geringer. Zur Vergleichung wurde jedoch

b) chemisch reines Material dargestellt und der Untersuchung unterworfen. Zu diesem Behufe wurde schwefelsaures Eisenoxydul bis zur völligen Austreibung der Schwefelsäure und Ueberführung des Oxyduls in Oxyd geglüht; natürlich wurde auf diese Weise nicht Oxydhydrat, sondern Oxyd erhalten. Das Material war völlig frei von Oxydul und Schwefelsäure und ergab I. 24 Stunden nach der Darstellung untersucht, II. und III. nach längerem Aufbewahren:

	100 Grm. oder durchschnittlich 74,88 C.-C. der Substanz gaben an trocknem Gas bei Normaldr. und Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus		
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure.
I.	34,73	9,78	87,67	2,55
II.	50,49	17,04		
III.	32,98			4,90

Somit hatte 1 C.-C. der Substanz im Mittel 0,52 C.-C. trocknes Gas bei Normaldruck und Temperatur verdichtet.

Die bedeutende Differenz der erhaltenen Sauerstoffmengen erklärt sich wohl nur durch allmälige Absorption bei längerem Aufbewahren der Substanz; unterstützt wird diese Ansicht durch den Umstand, dass auch der Kohlensäuregehalt sich gleichzeitig erhöhte.

Bei Vergleichung der aus a) und b) resultirenden Durchschnittszahlen stellte sich die Frage, ob nicht das Eisenoxydhydrat, im Vergleich zum Eisenoxyd, mehr Kohlensäure absorbire.

Zur Erledigung dieser Frage und Controlirung der durch den vorigen Versuch erhaltenen Resultate wurde

c) *Eisenoxydhydrat durch Fällen mit Ammoniak* frisch dargestellt und der Niederschlag nach dem Auswaschen nur schwach geglüht. Durch so schwaches Glühen wurde das Eisenoxydhydrat vielleicht nur theilweise wasserfrei, und das so gewonnene Gemisch musste einen grösseren Gasgehalt, besonders mehr Kohlensäure im Verhältnisse zum reinen Oxyd ergeben.

	100 Grm. oder durchschnittlich 70,62 C.-C. Substanz ergaben an trocknem Gase bei Normaldr. und Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus		
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure.
I.	37,07	12,64	64,38	22,98
II.	42,69	10,54	65,32	24,10

Somit hatte 1 C.-C. der Substanz im Mittel 0,56 C.-C. trocknes Gas bei Normaldruck und Temperatur verdichtet.

Sowohl die Menge des Gases wie der Gehalt an Sauerstoff nähern sich hier den Resultaten bei Eisenoxyd, jedoch enthält dieses Product weit mehr an Kohlensäure. Letzterer Umstand veranlasste den Verf.

d) *ein auf nassem Wege dargestelltes, nicht geglühtes Eisenoxyd*, welches längere Zeit im verschlossenen Gefässe aufbewahrt worden war, der Untersuchung zu unterwerfen. Dasselbe war völlig frei von Oxydul

100 Grm oder durchschnittlich 122,87 C.-C. Substanz ergaben an trocknem Gase bei Normaldr. und Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus		
	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure.
375,54	3,85	26,29	69,86

Somit hatte 1 C.-C. 3,05 C.-C. trocknes Gas bei Normaldruck und Temperatur verdichtet.

e) *Eine neue Quantität durch Fällen mit Ammoniak aus Eisenchlorid erhaltenes Eisenoxydhydrat* wurde durch tagelanges Auswaschen mit heissem Wasser von den letzten Spuren des Fällungsmittels befreit. Bis zur Verwendung dem ungehinderten Zutritte der Luft exponirt ergab dasselbe im lufttrockenen Zustande Folgendes:

100 Grm. oder durchschnittlich 71,48 C.-C. Substanz ergaben an trocknem Gase bei Normaldr. und Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus		
	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure.
250,82	0,91	18,90	80,19

Somit hatte 1 C.-C. der Substanz 3,50 C.-C. trocknes Gas bei Normaldruck und Temperatur verdichtet.

Vergleichen wir die aus Versuch d) und e) resultirenden Durchschnittszahlen, so ergiebt sich für das zu diesen Versuchen verwandte Material im Allgemeinen ein analoges Verhalten gegen Gase; jedoch zeigte sich eine bedeutende Differenz der erhaltenen Kohlensäuremengen, welche sich wohl aus dem Umstande erklärt, dass das zu dem letzten Versuche verwendete Eisenoxydhydrat vor dem Verbrauche dem ungehinderten Zutritte der atmosphärischen Luft ausgesetzt war.

(Schluss folgt in No. 45.)

Ueber die Einwirkung salpetriger Säure auf Naphthylamin,

von Ernest Chapman.

Perkin und Church haben schon vor längerer Zeit (vergl. *Centrbl. 1856. S. 604*) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Naphthylamin eine rothe Base erhalten, die sie Azodinaphthyldiamin nannten, und die sie für identisch mit einer anderen Substanz hielten, welche sie aus Dinitronaphthalin mittels nascirenden Wasserstoffs darstellten. Später (*Centrlbl. 1863. S. 913*) änderten dieselben Chemiker ihre ursprüngliche Formel dieses Körpers $C_{10}H_8N_2O$ nach genauerer Untersuchung in $C_{20}H_{15}N_3$ um. Ist diese letztere Formel richtig, so bleibt es unklar, wie ein Körper von der Zusammensetzung des Azodinaphthyldiamins aus dem Dinitronaphthalin auf die oben erwähnte Weise entstehen kann. In der That konnte ihn der Verf. bei Wiederholung des Versuches auch nicht erhalten, sondern bekam eine dunkelgrüne Substanz von schwach basischen Eigenschaften, die er nicht weiter untersucht hat. Zufällig entdeckte aber der Verf. das Azodinaphthyldiamin unter den Producten der Einwirkung von Zinkäthyl auf eine Gemenge von Nitro- und Dinitronaphthalin, und als er den Versuch so wiederholte, dass ein derartiges Gemenge in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure behandelt wurde, trat gleichfalls die ausgezeichnete violette Färbung des Azodinaphthyldiamins auf. Dieselbe verschwindet indess sehr bald wieder, so dass der Verf. erst noch weitere Versuche anzustellen beabsichtigt. Die Bildung des Azodinaphthyldiamins unter diesen Umständen lässt sich so erklären, dass nascirender Wasserstoff aus Dinitronaphthalin $C_{10}H_8N_2O$ und aus Nitronaphthalin $C_{10}H_9N$ erzeugt; treten nun diese beiden Substanzen unter Elimination von Wasser zusammen, so bildet sich Azodinaphthyldiamin: $C_{10}H_8N_2O + C_{10}H_9N = C_{20}H_{15}N_3 + H_2O$.

Wendet man bei der Darstellung des Azodinaphthyldiamins statt 1 Aeq. salpetrige Säure auf 2 Aeq. Naphthylamin (Vorschrift von Perkin und Church, vergl. *Centralbl. 1863. S. 913*) gleiche Aequivalente beider Substanzen an, so erhält man das Azodinaphthyldiamin in unreinerem Zustande. Löst man dieses Product in Alkohol, fügt Salzsäure und Aether hinzu und verdünnt das Ganze mit Wasser, so

schwimmt der Aether kupferroth gefärbt oben auf, während der andere Theil der Flüssigkeit violet gefärbt erscheint. Der Aether lässt nach dem Verdunsten einen bräunlichen gummiartigen Rückstand. Da diese Substanz sich nur bei Gegenwart überschüssiger salpetriger Säure zu bilden scheint, so versuchte sie der Verf. darzustellen, indem er eine angesäuerte Lösung von salzsaurem Naphthylamin mit einer gleichfalls angesäuerten Lösung von salpetrigsauren Kali zusammenbrachte. Unter diesen Umständen blieb die Flüssigkeit klar, nur eine geringe Gasentwicklung, offenbar Stickstoff, trat ein. Nach Verlauf von 10 Minuten wurde indess die Flüssigkeit dicklich und eine pechartige Substanz schied sich nach und nach ab, während die Gasentwicklung fortdauerte.

Lässt man diese Reaction nicht bis zu diesem Punkte vorschreiten, sondern versetzt man die nöthigenfalls filtrirte Flüssigkeit, wenn schon eine Ausscheidung stattgefunden hat, mit Ammoniak, so fällt Azodinaphthyldiamin im Zustande grosser Reinheit nieder. Wendet man statt Ammoniak eine alkoholische Lösung von Naphthyldiamin an und fügt dieselbe tropfenweise hinzu, so kommt man gleichfalls zu einem Punkte, bei welchem Azodinaphthyldiamin abgeschieden wird. Dagegen erzeugen Kali und Natron rothbraune Niederschläge, die keine Spur basischer Eigenschaften zeigten. Dieselben werden abfiltrirt, erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Sie bilden dann ein chocoladenbraunes geruch- und geschmackloses Pulver, dass in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether schwach löslich, in Schwefelkohlenstoff und Benzol leicht löslich ist. Man erhält jedoch keine Krystalle aus diesen Lösungen. In concentrirter Schwefelsäure wird die Substanz mit grüner Farbe aufgelöst, fällt jedoch unverändert beim Verdünnen mit Wasser wieder heraus. Concentrirte Salpetersäure löst dieselbe, ändert aber gleichzeitig ihre Zusammensetzung. Die Farbe der alkoholischen Lösung wird durch Säuren nicht verändert, und es lassen sich überhaupt mit der fraglichen Substanz keinerlei Verbindungen erhalten. Durch nascirenden Wasserstoff wird sie schnell entfärbt. Das Mittel mehrerer Analysen ergab: 82,1 C, 4,87 H, 7,93 N, 5,10 O, woraus der Verf. jedoch keine zufriedenstellende Formel ableiten konnte.

Da bei der Darstellung dieser Substanz genug Salzsäure vorhanden ist, um sowohl das Naphthylamin als das Kali des salpetrigsauren Salzes zu sättigen, so findet die Reaction in Wirklichkeit auf das salzsaure Naphthylamin statt. Es ist daher möglich, dass die salpetrige Säure in dem Naphthylaminsalz Veränderungen bewirkt, die erst durch Hinzufügung des Alkalis vervollständigt werden.

Die oben erwähnte schwarze Substanz, die sich bildet, wenn man eine Lösung von salzsaurem Naphthylamin mit Salzsäure und überschüssigem salpetrigsauren Kali zusammenstehen lässt, ist gleichfalls unkrystallisirbar und nur sehr schwer in Alkohol, Aether oder Schwefelkohlenstoff zu einer gelben Flüssigkeit löslich, in alkoholischem Ammoniak dagegen leicht zu einer braunen Flüssigkeit löslich, aus welcher Säuren die unveränderte Substanz ausfällen. Schon bei 100° tritt Zersetzung unter Gasentwicklung ein, durch welche der Körper 6 p. c.

seines Gewichtes verliert. Verbindungen konnten nicht erhalten werden, da der Körper entweder sehr indifferent ist, oder durch stärkere Reagentien verändert wird. Seine Lösung wird durch nascirenden Wasserstoff gleichfalls entfärbt. Durch Einwirkung salpetriger Säure auf die oben beschriebene braune Substanz lässt sich der fragliche schwarze Körper nicht erhalten. Aus den Analysen leitet der Verf. für letzteren die Formel $C_{20}H_{10}N_4O_5$ ab (gef. 61,8—61,6 C, 3,06—2,95 H, 15,84 N; ber. 62,18 C, 2,59 H, 14,51 N) und drückt seine Entstehung aus Naphthylamin durch folgende Gleichung aus: $2(C_{10}H_9N) + 6HNO_2 = C_{20}H_{10}N_4O_5 + 7H_2O + 4N$.

Iodwasserstoffsaures Monäthylnaphthylamin erzeugt bei Einwirkung salpetriger Säure oder salpetrigsauren Kalis offenbar dieselben Producte wie das Naphthylaminsalz. Löst man nämlich 2 Aeq. des ersteren in Wasser und fügt dazu 1 Aeq. salpetrigsaures Kali mit 1 Aeq. Kali vermischt, so fällt eine Base nieder, die alle charakteristischen Eigenschaften des Azodinaphthyldiamins zeigt. Letzterer Körper unterscheidet sich sehr gut von dem äthylirten Azodinaphthyldiamin, welches sich mit violetter Farbe in Alkohol löst und durch Hinzusetzen von Säuren carmoisinroth wird, während das Azodinaphthyldiamin sich mit Orangefarbe auflöst und durch Säuren violet wird. (*Journ. of the Chem. Soc. Ser. 2. Vol. 4. p. 135. April 1866.*)

Ueber die Einwirkung von Hitze auf Eisenoxydhydrat bei Gegenwart von Wasser,

von Edward Davies.

Die Beobachtung glänzender, offenbar krystallinischer Theilchen in gefälltem Eisenoxydhydrat, das lange Zeit gekocht worden war, veranlasste den Verf. zu den folgenden Versuchen, um festzustellen, ob sich das Oxyd in wasserfreiem Zustande durch Kochen mit Wasser erhalten lasse. Das zu diesem Zwecke dienende Eisenoxydhydrat stellte der Verf. aus Eisenchlorid dar, das seinerseits durch Einleiten von Chlor in eine verdünnte Lösung von reinem Eisenchlorür und Verjagen des überschüssigen Chlors erzeugt worden war. Die Wasserbestimmungen wurden durch vorsichtiges Glühen vorgenommen, nachdem sich der Verf. von der völligen Abwesenheit von Chlor in dem gefällten Oxyd überzeugt hatte.

1. Eisenchloridlösung wurde mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen und dann mit destillirtem Wasser 112 Stunden lang gekocht, wobei die Verdampfung durch eine Condensationsvorrichtung verhindert wurde. Das Oxyd wurde dicht und verlor seine gelatinöse Beschaffenheit. Es wurde abermals gewaschen, bei 100° getrocknet und geglüht. Es verlor hierbei 5,77 p. c. $Fe_2O_3H_2O$ enthält 10,11 p. c. (Fe = 56). — 2. Die Lösungen wurden wie in 1. gefällt und der Niederschlag ohne von dem Chlorammonium abzufiltriren 100 Stunden lang gekocht, dann sorgfältig ausgewaschen und geglüht, wobei er 4,05 p. c. seines Gewichtes verlor. — 3. Statt Ammoniak wurde

mit einem geringen Ueberschusse von Kali gefällt, nicht filtrirt und 100 Stunden lang gekocht. Der Niederschlag enthielt dann mehr Wasser als bei 2, er verlor nämlich beim Glühen 6,55 p. c.

Da der Verf. fürchtete, dass der Verlust während des Trocknens stattfinden könnte, so wurde 4. eine Portion des ausgewaschenen Oxyds so lange bei 100° getrocknet, bis es auch nach Stunden nichts mehr an Gewicht verlor. Der Glühverlust dieser Probe betrug 9,14 p. c. Da wegen des Stossens das lange Kochen des Oxyds sehr unbequem ist, so versuchte der Verf. 5. die Einwirkung einer gelinden Hitze auf Eisenoxydhydrat ohne mit Wasser zu kochen. Das Oxyd wurde in der Kälte mit Ammoniak gefällt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und 1004 Stunden lang zwischen 50—60° unter häufigem Umrühren erhitzt. Es wurde hierbei bald dicht und ziegelroth. Nach Verlauf der angegebenen Zeit mit Wasser bei 50° ausgewaschen und bei derselben Temperatur getrocknet, verlor es noch 4,09 p.c. Wasser beim Glühen. 6. Das Oxyd wurde mit Natron gefällt, ganz wie in Versuch 5 behandelt und 2000 Stunden lang auf 50—60° erhitzt. Der Glühverlust betrug 4,55—4,68 p. c. Es scheint also unmöglich, alles Wasser auf diese Weise auszutreiben, da 4—5 p. c. mit grosser Hartnäckigkeit festgehalten werden.

Das so dargestellte Oxyd ist ziegelroth, sehr dicht und besitzt ein spec. Gewicht von 4,545, das des Rotheisensteins ist 4,7. Es löst sich sehr langsam in Salpetersäure, schneller in Salzsäure. Unter dem Mikroskope stellt es scharf begrenzte Massen dar, die, wenn nicht zu dick, durchscheinend sind. Da der Verf. hoffte, das unveränderte Oxydhydrat mit Salpetersäure entfernen zu können, so wurde eine Portion des Products von Versuch 6 bei 50° eine Stunde lang mit verdünnter Salpetersäure (1 Thl. Säure auf 3 Thle. Wasser) erhitzt und dann bei 50° getrocknet. Der Rückstand verlor beim Glühen noch 3,517 p. c.

Diese Versuche zeigen, dass die grossen Lager von Rotheisenstein zu ihrer Entstehung keine bedeutende Temperatur gebraucht haben werden. Wahrscheinlich erreichen viel niedere Temperaturen, als wie sie von dem Verf. angewandt worden sind, bei Gegenwart von Wasser in sehr langen Zeiträumen denselben Effect.

Chromoxyd und Thonerde im Hydratzustande scheinen durch 100stündiges Kochen weder in ihrer physikalischen gelatinösen Beschaffenheit, noch in ihrer Zusammensetzung verändert zu werden. Thonerdehydrat hält 3 und Chromoxydhydrat 5 Aeq. Wasser zurück.

(*Journ. of the Chemic Soc. Ser. 2. Vol. IV. p. 69. March 1866*).

Kleine Mittheilungen.

Vorzügliches Schwarz auf Baumwollengarn. Das gekettete Garn wird 1 Stunde lang in Lohsabkochung ausgekocht. Auf 10 Pfd. Garn werden dazu 2 Pfd. frisch Lohe gut ausgekocht und durch ein Sieb gegossen. Nach dem Auskochen giebt man die heisse Flotte in eine Kufe, kettet das Garn aus, hängt es an Strippen hinein und lässt es dann, nachdem man es mehrere Mal gestürzt, über Nacht darin liegen. Dann bringt man das Garn auf ein kaltes Eisenbad (2 Pfd. Eisenvitriol auf 10 Pfd. Garn), zieht 6 Mal um und dreht dann sehr gut ab. Das abgerungene Garn kommt nun auf

ein heisses Chrombad, in welchem es 5—6 Mal umgezogen wird. Man rechnet bei der ersten Post auf 10 Pfd. Garn $^1/_2$ Pfd. rothes chromsaures Kali; bei der zweiten Post bricht man schon ab und nimmt nur 6 Loth Chromkali. Aus dem Chrombade, in welchem das Garn eine Olivenfarbe annimmt, muss dasselbe sehr gut gespült werden, weil die geringste Spur in dem Garne verbleibenden Chroms die Blauholzflotte bei dem jetzt folgenden Ausfärben brechen und so die Wirkung des Blauholzes theilweise vernichten würde. Man stellt das Ausfärbebad mit 4 Pfd. Blauholz und 1 Pfd. Quercitron an und färbt heiss aus. Sobald die Flotte ausgezogen, giebt man ein wenig Oel hinein, rührt gut durch, zieht das Garn noch einige Male durch, dreht ab und trocknet; das Oel giebt dem Garne Geschmeidigkeit und Glanz.

Dieses Schwarz eignet sich namentlich für solche Waare, wo es auf ein tiefes und echtes Schwarz ankommt. Die Herstellungsweise ist nicht billig und das Schwarz daher wenig in Lohenfärbereien gebräuchlich. *(Musterzeitg. f. Färberei etc. 1866. No. 5.)*

Bestimmung der Phosphorsäure bei Gegenwart von Eisenoxyd, Thonerde und Kalk, von Brassier. Warington hat zu diesem Zwecke die Anwendung der Citronensäure vorgeschlagen *(Centralbl. 1864. S. 19)*; diese Methode empfiehlt der Verf. Der phosphorsaure Kalk ist in citronensaurem Ammoniak sehr löslich. Hat man daher eine Lösung, welche phosphorsauren Kalk, Eisenoxyd und Thonerde und ausserdem eine hinreichende Menge von citronensaurem Ammoniak enthält, so bringt ein Ueberschuss von Ammoniak keinen Niederschlag hervor und auf Zusatz einer Lösung von Chlormagnesium erhält man die Phosphorsäure im Niederschlage. Bei der Analyse von Ackererden und Düngstoffen verfährt der Verf. folgendermaassen: Die salzsaure Lösung der Phosphate wird durch einen Ueberschuss von Ammoniak gefällt und der Niederschlag in der ammoniakalischen Flüssigkeit durch Citronensäure wieder gelöst. Dann setzt man eine hinreichende Menge von Chlormagnesium zu und erhält alle Phosphorsäure im Niederschlage und wäscht denselben, nachdem er sich völlig abgesetzt hat, in ammoniakalischem Wasser. In dieser Modification kann die Methode aber nur angewandt werden, wenn die Substanz keine oder höchstens Spuren von Schwefelsäure enthält, weil sonst beim Neutralisiren der sauren Flüssigkeit mit Ammoniak schwefelsaurer Kalk mit in den Niederschlag geht.
(Ann. d. Chim. et de Phys. 4. sér. T. 7. p. 355. Mars 1866.)

Zusammensetzung des beim Auswalzen des Eisens sich bildenden Glühspahns, von Beaujé und Mene. Die Formeln desselben wurden bei zwei verschiedenen Analysen $Fe_2O_3 + 4FeO$ und $Fe_2O_3 + 5FeO$ gefunden. *(Compt. rend. T. 61. p. 1135.)*

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

ANZEIGER.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Humoristisch (vom Verfasser des **Chemischen Reactionär**).

Gelehrte Untersuchungen über die Cateen

(Naturgeschichte der Nater)

nach dem natürlichsten Systeme geordnet und reichlich mit Citaten versehen von

Null zur Zweiten.

Preis geh. mit Titelvignette 5 Sgr.

Breslau. **Maruschke & Berendt.**

Nachstehende Neuigkeiten meines Verlages sind durch alle Buchhandlungen zu beziehen:

Metallurgische

Probirkunst

zum Gebrauche bei Vorlesungen und zum Selbstudium

von

Bruno Kerl,

Professor an der Bergakademie zu Clausthal und Ritter des Königl. Hannov. Ernst-August-Ordens.

Mit 8 lithogr. Tafeln.

gr. 8. Brochirt. Preis: 3 Thlr. 20 Ngr.

Von Herrn Professor Bolley in Zürich findet sich in der Schweizerischen polytechnischen Zeitschrift folgendes gewichtiges Urtheil über obiges Werk:

„Dies grösste und wichtigste Gebiet der analytischen Chemie wird in dem 32 Bogen umfassenden Buche mit der dem Verf. eignen Kunst gedrängter exacter und scharfgegliederter Darstellung, die wir aus seiner metallurgischen Hüttenkunde kennen, in einer Ausführlichkeit abgehandelt, die Vollständigkeit genannt werden darf, wenn man absieht von obsoleten oder sehr schwierigen, dem Praktiker nicht zuzumuthenden analytischen Methoden. Die Proben auf trocknem Wege sind natürlich vorherrschend behandelt, unter den nassen ist der Titriranalyse namentlich der gebührende Raum gegönnt. Der Chemiker, der nicht speciell Metallurg ist, findet in grosser Menge praktische Winke und Andeutungen, z. B. über die zweckmässigsten Arten des Probeziehens, über Modificationen der Ausführung je nach den Beimengungen der Erze u. s. w., so dass das Buch in jedem Laboratorium, worin Analysen mit praktisch-technischem Zwecke ausgeführt werden, am rechten Platze ist."

Tabellen

zur

Bestimmung der Mineralien

nach

äusseren Kennzeichen.

Herausgegeben

von

Albin Weisbach,

Professor an der Bergakademie zu Freiberg.

8. Brochirt. Preis: 18 Ngr.

Leipzig.

Arthur Felix.

Wegen fortwährender Kränklichkeit beabsichtige ich meine sehr rentable Apotheke, die an Nebengeschäften die gleiche Summe des Medicinal-Umsatzes einträgt, mit 3500 Thlr. Anzahlung sofort zu verkaufen.

Buttelstedt (Weimar), 2. Septbr. 1866.

G. W. Herling, Apotheker.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 45. Neue Folge. 11. Jahrg. 15. September 1866.

Inhalt. Ueber die Gase, welche durch Erhitzen von trockenen Körpern entfernt werden können, von Dr. E. Blumtritt. (Schluss). — Ueber Amidobenzoësäure und Amidodracylsäure, von F. Beilstein und P. Geitner. — Ueber das Schwarzfärben wollener Zeuge von Th. Grison. — Notizen.

Ueber die Gase, welche durch Erhitzen von trockenen Körpern entfernt werden können,

von Dr. E. Blumtritt.

(Schluss.)

Uebersicht der sämmtlichen aus den Versuchen mit Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat resultirenden Durchschnittszahlen.

100 Cc.-C. Substanz ergaben trocknes Gas bei Normaldruck und Normaltemperatur:

	I. Oxydhydrat.			II. Oxydhydrat — Oxyd.	III. Oxyd.
Versuch	*a*	*d*	*e*	*c*	*b*
	275 C.-C.	305 C.-C.	350 C.-C. enthaltend	56 C.-C.	52 C.-C.
	V. p. c.	V. p. c.	V. p. c.	V. p. c.	V. p. c.
O	1,43	3,85	0,91	11,59	13,21
N	33,26	26,29	18,90	64,85	83,09
CO_2	65,31	69,86	80,19	23,56	3,72

Diesen Durchschnittszahlen zufolge hatte das Eisenoxydhydrat im Vergleich zum Eisenoxyd ungleich mehr Gas, besonders Kohlensäure, absorbirt und verringert sich der Gasgehalt des Eisenoxydhydrates proportional der vorgängig stärkeren oder schwächeren Entwässerung.

Schliesslich wurden noch einige Absorptionsversuche angestellt, das heisst, es wurde die von Eisenoxydhydrat überhaupt aufnehmbare Menge von Kohlensäure annähernd bestimmt.

Zu diesem Behufe wurde eine gewogene Menge des schon zu Versuch d verwandten Materials durch Erhitzen im Paraffinbade von der Kohlensäure befreit und hierauf im Eudiometer einer Kohlensäure-Atmosphäre ausgesetzt. Nach circa 24 Stunden hatten 100 Theile der Substanz 147 C.-C. CO_2 wieder absorbirt, somit 77,20 C.-C. mehr als dieselbe Substanzmenge Versuch d zufolge aus der Atmosphäre aufgenommen hatte. — Einem zweiten Versuche zufolge hatten 100 Grm. der Substanz, nicht im Paraffinbade behandelt, 79,36 C.-C. CO_2 absorbirt, rechnen wir hierzu die schon in 100 Theilen der Substanz, vor Einbringung derselben die Kohlensäure-Atmosphäre nachgewiesenen 69,86 C.-C. CO_2 (69,86 + 79,36 C.-C. = 149 C.-C. CO_2), so ergiebt sich hieraus die Bestätigung des durch den Versuch a erhaltenen Resultates.

Auch das zu Versuch e verwendete Eisenoxydhydrat wurde nach vorgängiger Austreibung der schon absorbirten Kohlensäure einer Kohlensäure-Atmosphäre ausgesetzt. Es absorbirten 100 Grm. der Substanz 92,59 C.-C. CO_2.

Beiläufig ergiebt sich aus diesen Absorptionsversuchen die grössere Absorptionsfähigkeit des zu Versuch e verwandten Eisenoxydhydrats, im Vergleich zu dem bei d benutzten Material.

Zunächst untersuchte der Verf. nun das dem Eisenoxydhydrate in vielfacher Beziehung so ähnliche

Thonerdehydrat. Es wurde dasselbe aus Ammoniak-Alaun durch Fällen mit Ammoniak gewonnen und der voluminöse Niederschlag durch Auswaschen von den letzten Spuren des Fällungsmittels befreit. Die erhaltene Substanz wurde hierauf durch Sonnenwärme getrocknet und die beim Trocknen entstehende cohärente Masse fein zertheilt, sowie das Material in diesem Zustande dem ungehinderten Zutritte der atmosphärischen Luft ausgesetzt und ungefähr 48 Stunden nach der völligen Trockenheit untersucht:

100 Grm. oder durchschnittlich 83,43 C.-C. Substanz ergaben an trocknem Gase bei Normaldr. und Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus		
	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure.
69,02	0	40,60	59,40

Somit hatte 1 C.-C. der Substanz 0,82 C.-C. trocknes Gas bei Normaldruck und Temperatur verdichtet.

Ein Theil des nach obiger Methode dargestellten Thonerdehydrats wurde bei 100° getrocknet, fein zertheilt, bis zur Verwendung dem ungehinderten Zutritte der Atmosphäre exponirt und nach circa 48 Stunden untersucht:

100 Grm. oder durchschnittlich 79,68 C.-C. Substanz ergaben an trocknem Gase bei Normaldr. und Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus		
	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure
10,83	16,91	83,09	0

Somit hatte 1 C.-C. der Substanz 0,13 C.-C. trocknes Gas bei Normaldruck und Temperatur verdichtet.

Offenbar war das Thonerdehydrat schon durch längeres Erhitzen bei 100° in Thonerde übergeführt worden und hatte sich analog dem Eisenoxyde der Gehalt an Gasen, besonders an Kohlensäure, bedeutend verringert.

Mangansuperoxyd. Dasselbe wurde als nächstliegendes Manganerz verwendet: Fein zertheilter, längere Zeit im verschlossenen Gefässe aufbewahrter Braunstein wurde lufttrocken untersucht:

	100 Grm. oder durchschnittlich 39,34 C.-C. der Substanz ergaben an trocknem Gase bei Normaldr. und Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus		
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure
I.	9,67	9,56	59,77	30,67
II.	11,22	10,45	59,94	29,61

Somit hatte 1 C.-C. der Substanz im Mittel 1,09 C.-C. trocknes Gas bei Normaldruck und Temperatur verdichtet.

Es ergiebt sich hieraus für den Braunstein ein dem schwachgeglühten Eisenoxydhydrat (Vers. c) ähnliches Verhalten.

Bleioxyd. Käufliches Bleioxyd wurde nach längerem Aufbewahren im verschlossenen Gefässe lufttrocken der Untersuchung unterworfen.

100 Grm. oder durchschnittlich 30,24 C.-C. Substanz ergaben an trocknem Gase bei Normaldr. und Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus		
	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure.
7,38	9,83	90,17	0

Somit hatte 1 C.-C. der Substanz 0,24 C.-C. trocknes Gas bei Normaldruck und Temperatur verdichtet.

Den Durchschnittszahlen zufolge war der Gasgehalt des weit dichteren Bleioxyds nur wenig geringer, als beim Manganhyperoxyd. Jedoch bestand das aus dem Bleioxyd erhaltene Gas, merkwürdiger Weise bei gänzlicher Abwesenheit von Kohlensäure, wesentlich aus Stickstoff.

Nach vorgängiger Bestimmung des Gasgehaltes verschiedener Trockensubstanzen, wurden einige derselben auch im feuchten Zustande auf Gase untersucht.

Thon. a) Thon wurde längere Zeit der ungehinderten Einwirkung der Atmosphäre ausgesetzt, wobei durch öfteres Umrühren der Substanz nach und nach alle Thontheilchen mit der Luft in unmittelbare Berührung kamen. Lufttrocken untersucht ergaben:

	100 Grm. oder durchschnittlich 64,84 C.-C. Substanz an trocknem Gase bei Normaldr. und Temp	100 Volumina des Gases bestehen aus			
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure	Kohlenoxyd.
I.	25,79	4,92	69,96	25,12	
II.	25,18	4,50	70,38	25,12	0

Somit hatte 1 C.-C. der Substanz im Mittel 0,39 C.-C. trocknes Gas bei Normaldruck und Temperatur verdichtet.

Einem früheren Versuche zufolge war die aus dem Thone erhaltene Gasmenge von folgender Zusammensetzung:

21,94 Sauerstoff,
14,45 Kohlensäure,
63,61 Stickstoff.
100,00.

Es hatte sich somit der Sauerstoffgehalt bei längerer Einwirkung der Atmosphäre bedeutend verringert, der Kohlensäuregehalt beträchtlich erhöht. Da nun der Thon, wie schon einmal erwähnt, in Zersetzung begriffene organische Materien enthielt, so kommen wir wieder zu der schon früher beim Torfe ausgesprochenen Ansicht, dass sich die im Boden in Zersetzung begriffene organische Materie mit dem absorbirten Sauerstoff auch bei nur geringer Feuchtigkeitsmenge zu Kohlensäure umsetzt.

b) Hierauf wurde Thon angefeuchtet und in gleicher Weise, wie oben angegeben, behandelt. Von der ungefähr 6 p. c. Wasser enthaltenden Substanz ergaben:

	100 Grm. oder durchschnittlich 79,59 C.-C. an trocknem Gase bei Normaldr. und Temperatur.	100 Volumina des Gases bestehen aus			
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure	Kohlenoxyd.
I.	27,81	6,14	59,79	30,07	
II.	29,44	6,65	59,28	34,07	0

Somit hatte 1 C.-C. der Substanz im Mittel 0,35 C.-C. trocknes Gas bei Normaldruck und Temperatur verdichtet.

Bei Vergleichung der aus Versuch a) und b) resultirenden Durchschnittszahlen ergiebt sich, dass feuchter und trockner Thon gleiche Gasmengen enthielten. Jedoch war das aus dem feuchten Thone erhaltene Gas reicher an Sauerstoff und Kohlensäure.

Gartenerde a) Ungefähr 24 Stunden nach einem mehrtägigen Regenwetter wurde Gartenerde auf Gase untersucht. Das 16 p. c. Wasser enthaltende Material zeigte folgendes Verhalten.

	100 Grm. oder durchschnittlich 69,94 C.-C. Substanz ergaben an trocknem Gase bei Normaldr. und Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus			
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure	Kohlenoxyd.
I.	19,93	0			
II.	9,22	2,85	73,09	24,06	
III.	11,96	2,85	64,34	24,06	8,75

Somit verdichtete 1 C.-C. der Substanz im Mittel 0,19 C.-C. trocknes Gas bei Normaldruck und Temperatur.

Zur Ammoniakbestimmung wurden 20 Grm. Substanz verwandt. Bei Verdünnung der vorgeschlagenen 10 C.-C. Normalschwefelsäure auf

200 C.-C. entsprechen 2 C.-C. = 0,9 1/10 Normalnatronlauge; dies ergiebt 0,106% Ammoniak. Salpetersäure konnte nicht nachgewiesen werden.

b) Dieselbe Gartenerde im lufttrocknen Zustande:

	100 Grm. oder durchschnittlich 71,56 C.-C. Substanz ergaben an trocknem Gase bei Normaldr. und Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus			
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure	Kohlenoxyd.
I.	47,81	0			
II.	34,05	2,39	64,35	33,26	
III.	32,97	1,69	65,05	33,26	0

Somit verdichtete 1 C.-C. der Substanz im Mittel 0,53 C.-C. trocknes Gas bei Normaldruck und Temperatur.

Die in der feuchten Gartenerde nachgewiesene Ammoniakmenge konnte in der lufttrockenen Substanz nicht mehr aufgefunden werden, welcher Umstand sich bei der geringen Bindungsfähigkeit der trockenen Substanzen für dasselbe erklärt. Salpetersäure wurde in der trockenen Substanz eben so wenig wie in der feuchten Gartenerde gefunden.

Während bei geringem Feuchtigkeitsgehalte trockner und feuchter Thon annähernd gleiche Gasmengen absorbirten, verminderte sich der Gasgehalt auffällig bei zunehmendem Wassergehalte der Gartenerde, so dass nur in der trockenen Erde eine Verdichtung des absorbirten Gases nachgewiesen werden konnte.

Saalschlamm. a) Saalschlamm wurde in feinster Zertheilung längere Zeit aufbewahrt und lufttrocken untersucht.

	100 Grm. oder durchschnittlich 84,55 C.-C. Substanz ergaben an trocknem Gase bei Normaldr. und Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus			
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure	Kohlenoxyd.
I.	56,30	0			
II.	33,04	0		18,61	
III.	32,24	0	67,69	18,61	13,70

Somit hatte 1 C.-C. der Substanz im Mittel 0,47 C.-C. trocknes Gas bei Normaldruck und Temperatur verdichtet.

b) Hierauf wurde Schlamm angefeuchtet und bei öfterem Umrühren dem ungehinderten Zutritte der Atmosphäre ausgesetzt. Nach ungefähr 24 Stunden untersucht, ergab das durchschnittlich 6 p. c, Wasser enthaltende Material folgende Gasmengen.

	100 Grm. oder durchschnittlich 84,06 C.-C. Substanz ergaben an trocknem Gase bei Normaldr. und Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus			
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure	Kohlenoxyd.
I.	16,35	0		30,56	
II.	18,08	0	68,21	30,56	1,23
III.	37,93	0	66,47	30,56	2,97

Somit verdichtete 1 C.-C. der Substanz im Mittel 0,28 C.-C. trocknes Gas bei Normaldruck und Temperatur.

Vergleichen wir die aus Versuch a und b resultirenden Durchschnittszahlen, so ergiebt sich auch für den feuchten Schlamm, in gleicher Weise, wie für die feuchte Gartenerde bereits nachgewiesen, eine Abnahme der absorbirten Gasmengen.

Beachtenswerth ist ferner die schnelle Umbildung des im trockenen Schlamme enthaltenen Kohlenoxydes zu Kohlensäure bei Zutritt von Feuchtigkeit.

c) Das Material wurde nun wieder getrocknet und lufttrocken untersucht.

	100 Grm. oder durchschnittlich 87,10 C.-C. Substanz ergaben an trocknem Gas bei Normaldr. und Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus			
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure	Kohlenoxyd
I.	23,51	9,09		16,07	
II.	29,53	9,09	67,40	16,07	7,44

Somit hatte 1 C.-C. der Substanz im Mittel 0,30 C.-C. trocknes Gas bei Normaldruck und Temperatur verdichtet.

Es ergaben somit das feuchte Material und die unmittelbar nach dem Trocknen untersuchte Substanz gleiche Gasmengen. Im Uebrigen zeigte die wieder getrocknete Substanz ein dem anfänglich sub A untersuchten lufttrockenen Schlamme ähnliches Verhalten gegen Gase.

Kohle. Die schon einmal untersuchte Kohle von Coniferenholz (S. 695) wurde fein zertheilt, wiederholt angefeuchtet und noch feucht untersucht.

	100 Grm. oder durchschnittlich 235,84 C.-C. Substanz ergaben an trocknem Gase bei Normaldr. und Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus			
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure	Kohlenoxydgas
I.	196,58	0			
II.	106,09	2,12		9,15	
III.	117,66	2,12	85,60	9,15	31,3

Somit hatte 1 C.-C. der Substanz im Mittel 0,59 C.-C. trocknes Gas verdichtet.

Es ergab somit die feuchte Coniferenholzkohle im Vergleiche zu dem früher im trocknen Zustande untersuchten Material weniger Gas.

Während jedoch die trockene Kohle ausschliesslich Stickstoff ausgab, hatte die feuchte Substanz auch Sauerstoff aufgenommen und war die Vereinigung desselben mit der absorbirenden Substanz zu Kohlenoxyd und Kohlensäure jedenfalls durch den Wassergehalt beschleunigt, bereits erfolgt.

Schliesslich wurde ein frisch ausgeglühter Kohlencylinder von 0,830 Grm. Gewicht im Eudiometer einer Sauerstoff-Atmosphäre ausgesetzt. Derselbe hatte nach 24 Stunden wieder 1,5 C.-C. Gas aufgenommen. Hierauf im Quecksilberapparate behandelt, ergab derselbe die

gleiche Menge Sauerstoff und war somit die gesammte Sauerstoffmenge noch unverbunden vorhanden. Es bestärkt dieses Resultat die Annahme, dass nur bei bedeutenderem Wasserstoffgehalte eine schnellere Vereinigung des absorbirten Sauerstoffes zu Kohlenoxyd und Kohlensäure stattfindet.

Die Hauptresultate dieser Untersuchung sind:

Die verschiedenen Substanzen enthielten die Gemengtheile der Atmosphäre in qualitativ und quantitativ wechselnden Mengen.

Die Substanzen hatten diese Gase verdichtet, und zwar beträgt diese Verdichtung oft das Mehrfache des Volums der Substanz.

Die gefundenen Gase sind sämmtlich constante Bestandtheile der Atmosphäre mit Ausschluss des Kohlenoxydes, dessen Auftreten sich als Uebergangsstufe bei der Kohlensäurebildung erklärt.

Betrachtet man die Verhältnisse, in denen die Gase sich vorfanden, so ist hervorzuheben, dass besonders Kohlensäure durchweg in bedeutend grösserer Menge als in der Luft vorhanden war, Sauerstoff hingegen zumeist in geringerer Menge, oft sogar wie in der Kreide, gar nicht nachgewiesen werden konnte.

Letzteres Resultat ist besonders beachtenswerth, da zufolge desselben vielleicht die Folgerung zulässig ist, dass nicht nur nach bisheriger Annahme der Sauerstoff, sondern auch der Stickstoff verdichtet wird, um in chemische Verbindungen übergeführt zu werden.

Der bedeutende Kohlensäuregehalt des Eisenoxydes und der Thonerde im nicht geglühten Zustande lässt wohl vermuthen, dass diese beiden Bodenbestandtheile, welche als Pflanzennahrungsmittel untergeordnetes Interesse bieten, bei ihrer allgemeinen Verbreitung in der Natur durch ihr Absorptionsvermögen für Kohlensäure Bedeutung für die Pflanzenernährung haben. (*Zeitschr. f. deutsche Landwirthe Jahrg. 17. S. 169*).

Ueber Amidobenzoësäure und Amidodracylsäure,

von F. Beilstein und P. Geitner.

Schon vor einiger Zeit (*s. diesen Jahrg. S. 399*), haben die Verf. über diesen Gegenstand kurz berichtet und wir können uns daher bei der jetzt erschienenen ausführlicheren Mittheilung dieser Arbeit auf einen Auszug derjenigen Punkte beschränken, die damals noch nicht ihre Erledigung gefunden haben.

Um die Frage über die Isomerie der Nitrobenzoësäure und Nitrodracylsäure zu entscheiden, haben die Verf. das Verhalten der Reductionsproducte obiger Säuren gegen Brom untersucht. Dabei hat sich die bemerkenswerthe Thatsache herausgestellt, dass die Natur des durch Brom vertretbaren Wasserstoffs in beiden Isomeren eine völlig verschiedene ist. Während nämlich die Amidobenzoësäure beim Behandeln mit Brom sofort in eine dreifach gebromte Säure übergeht, liefert die isomere Amidodracylsäure in diesem Falle nur ein zweifach gebromtes Substitutionsproduct.

Dibrom-Amidodracylsäure $C_7H_3Br_2(NH_2)O_2$. Man darf Bromwasser nur auf eine saure Lösung der Amidodracylsäure wirken lassen, weil sonst in Folge der zu heftigen Einwirkung harzige Nebenproducte entstehen. Nitrodracylsäure wird mit dem doppelten Gewichte Zinn und etwas rauchender Salzsäure reducirt. Die filtrirte Lösung, welche für den Fall eines zu grossen Ueberschusses an Salzsäure zunächst im Wasserbade eingedampft wird, versetzt man mit überschüssiger Sodalösung und digerirt den Niederschlag einige Stunden auf dem Wasserbade, um das niedergefallene amidodracylsaure Zinn vollständig zu zerlegen. Das alkalische Filtrat säuert man an und versetzt so lange mit Bromwasser, als noch ein Niederschlag entsteht und bis die Flüssigkeit von Brom gelb gefärbt erscheint und nach Brom riecht. Der Niederschlag, der ein Gemenge von Dibromamidodracylsäure und Tribromanilin ist, wird zur Gewinnung der ersteren auf die schon früher beschriebene Weise mit Ammoniak weiter behandelt. Die bei 120° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse 28,3 — 28,0 C, 1,8 — 2,4 H, 54,3 Br. Nach der oben mitgetheilten Formel berechnen sich: 28,5 C, 1,7 H, 54,2 Br.

Die Dibrom-Amidodracylsäure scheidet sich aus einer alkoholischen Lösung in schönen glänzend bräunlich gefärbten Nadeln aus. Sie ist in Alkohol schwer löslich, in Wasser unlöslich. Beim Erhitzen bis auf ihren Schmelzpunkt zersetzt sie sich. Die basischen Eigenschaften der Amidodracylsäure sind natürlich durch den Eintritt der zwei Atome Brom völlig aufgehoben. Der Körper ist eine starke einbasische Säure und bildet meistens gut krystallisirte Salze. Das Natriumsalz $C_7H_4Br_2NO_3Na + 5H_2O$ und das Ammoniumsalz $C_7H_4Br_2NO_3(NH_4) + 2H_2O$, durch Auflösen der Säure in kohlensaurem Natron resp. in überschüssigem Ammoniak erhalten, krystallisiren in Nadeln, die ihr Wasser sehr leicht verlieren. — Das Bariumsalz $2(C_7H_4Br_2NO_3)Ba + 4H_2O$ fällt als bräunlicher Niederschlag beim Versetzen des Ammoniumsalzes mit Chlorbarium heraus. Es löst sich selbst in heissem Wasser nur schwer und krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung in langen haarförmigen Krystallen heraus (gef. 18,7 Ba, 10,7 H_2O; ber. 18,9 Ba, 9,0 H_2O). (Bezügl. der übrigen Salze vergl. *Centralbl. 1866. S. 399.*)

Leitet man durch eine siedende alkoholische Lösung von Dibrom-Amidodracylsäure einen Strom salpetriger Säure, so tritt sofort eine Gasentwicklung ein. Nach beendeter Zersetzung verdampft man die Flüssigkeit im Wasserbade, verwandelt den Rückstand in ein Bariumsalz und zerlegt das wiederholt umkrystallisirte Salz durch Salzsäure. Die so erhaltene *Dibromdracylsäure* $C_7H_4Br_2O_2$ (gef. 30,5—30,5—30,7 C, 1,9—2,2—2,2 H; ber. 30,0 C, 1,4 H) enthält meist noch eine kleine Menge anderer Zersetzungsproducte, von denen die Verff. sie bei der geringen Menge, die ihnen zu Gebote stand, selbst nicht durch wiederholtes Sublimiren befreien konnten. Daher rührt der Ueberschuss an Kohlenstoff bei den Analysen. Die Säure schmilzt bei 209° und sublimirt in blendend weissen Nadeln. Sie ist in Wasser schwer, aber in Alkohol so leicht löslich, dass sie sich zur Reinigung nicht daraus umkrystallisiren lässt. — Das Natriumsalz $C_7H_3Br_2O_2Na + H_2O$ (gef. 8,0 Na,

5,5 H_2O; ber. 7,6 Na, 5,6 H_2), bildet lange schön seidenglänzende Nadeln. — Das Bariumsalz $2(C_7H_3Br_2O_2)Ba + 4H_2O$ wird am besten durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Barium dargestellt. Die rohe nitrohaltige Säure liefert ein in gelben Blättern krystallisirendes Salz, aus der sublimirten Säure erhält man es aber in weissen glänzenden Nadeln (gef. 19,6 Ba, 9,5 H_2O; ber. 19,6 Ba, 9,4 H_2O.) — Das Calciumsalz $2(C_7H_3Br_2O_2)Ca + 6H_2O$ bildet baumförmig gruppirte Krystalle. Es ist in Wasser ziemlich schwer löslich. (Gef. 6,8 Ca, 15,3 H_2O; ber. 6,6 Ca, 14,8 H_2O) — Durch Natriumamalgan wird Dibromdracylsäure in Benzoësäure umgewandelt.

Tribrom-Amidobenzoësäure $C_7H_4Br_3NO_2$. Um diese Säure darzustellen, verfährt man genau wie bei der Darstellung der Dibrom-Amidodracylsäure. Der erhaltene Niederschlag ist auch hier ein Gemenge der Tribromsäure und von Tribromanilin, deren Trennung, wie früher angegeben worden ist, durch Ammoniak gelingt. Die durch Salzsäure aus der ammoniakalischen Lösung gefällte Säure wird zweimal aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Da die Tribrom-Amidobenzoësäure in Wasser etwas löslich ist, so ist es zweckmässig, die Mutterlaugen von der Darstellung und Reinigung dieser Säure einzudampfen. Man erhält dadurch noch mehr von dieser Säure. Bei der Unlöslichkeit der Dibrom-Amidodracylsäure finden die Filtrate der letzteren keine Verwendung. Die Analyse führte zu der oben mitgetheilten Formel. (Gef. 22,5 C, 1,4 H, 64,6 Br, 3,9 N; ber. 22,5 C, 1,1 H, 64,2 Br, 3,7 N.)

Die Tribrom-Amidobenzoësäure ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, wenig in kalten. Aus der wässrigen Lösung scheidet sie sich in glänzenden, weissen, büschelförmig vereinigten Nadeln ab. In Alkohol ist sie sehr leicht löslich. Sie schmilzt bei 160° und bräunt sich dabei. Trocken destillirt zerfällt sie zum grössten Theile in Kohlensäure und Tribromanilin. — Das Natriumsalz $C_7H_3Br_3NO_2Na + 4H_2O$ schied sich nach achttägigem Stehen aus einer concentrirten Lösung in farblosen, dicken durchsichtigen Tafeln ab. (Gef. 5,9 Na, 15,9 H_2O; ber. 5,8 Na, 15,3 H_2O) — Das Bariumsalz $2(C_7H_3Br_2NO_2)Ba + 6H_2O$ ist in Wasser sehr leicht löslich. Die Lösungen bräunen sich etwas beim Eindampfen. Nach längerem Stehen scheiden sich silberglänzende Krystalle ab. (Gef. 15,6 Ba, 10,5 H_2O; ber. 15,5 Ba, 10,9 H_2O.)

Leitet man in eine alkoholische siedende Lösung von Tribrom-Amidobenzoësäure salpetrige Säure ein, so findet keine Gasentwicklung statt, und die Hauptmasse der Säure scheint gar nicht angegriffen zu werden. In einer kochenden wässrigen Lösung bewirkt dagegen das Einleiten von salpetriger Säure Entwicklung von Stickgas und es scheidet sich ein Harz ab.

Die Darstellung der *salpetersauren Tribrom-Diazobenzoësäure* findet sich schon in der früheren Mittheilung die Verff. angegeben. Ihre Formel ist $C_7HN_2Br_2O_2,HNO_3$. (Gef. 18,2—18,8 C, 0,8—1,0 H, 53,7—53,3 Br, 9,3—9,7 N; ber. 18,7 C, 0,4 H, 53,6 Br, 9,4 N.) Beim Uebergiessen der Säure mit Sodalösung wird Kohlensäure ausgetrieben und es entsteht ein Niederschlag, der sich in mehr Soda löst und aus dieser Lösung durch Säuren gefällt wird. Die Flüssigkeit enthält dann Salpetersäure.

Beim Uebergiessen mit Ammoniak entweicht Stickgas, indess nicht die ganze Menge, sondern nur $^2/_3$ des in der Verbindung enthaltenen Stickstoffs. Beim Erhitzen explodirt der Körper. Mit Wasser gekocht scheidet sich ein feiner brauner Niederschlag ab, während die Flüssigkeit gleichzeitig den Geruch nach Tribromanilin annimmt. Durch Behandeln mit Natriumamalgam geht die salpetersaure Tribrom-Diazobenzoësäure wieder in Benzoësäure über.

Versetzt man eine wässrige Lösung von salpetersaurer Tribrom-Diazobenzoësäure mit Bromwasser, so bildet sich ein rother Niederschlag, der sich durch Stehen noch mehr vermehrt. Wahrscheinlich ist er eine den Griess'schen Hyperbromiden analoge Verbindung. Der Körper scheint wenig beständig zu sein.

Aehnliche Verbindungen scheinen Dibrom-Amidodracylsäure und Tribromanilin zu liefern. Behandelt man diese Körper in gleicher Weise mit rauchender Salpetersäure, so werden sie zersetzt, denn durch Wasser wird nicht mehr die ursprüngliche Verbindung gefällt. Die Flüssigkeit bleibt klar, was darauf hindeutet, dass die entstandenen Diazoverbindungen in Wasser löslich sind. Versetzt man diese Lösungen mit einem Alkali, so tritt Gasentwicklung ein. Durch Bromwasser wird daraus ein gelber Körper gefällt, welcher demjenigen ähnlich ist, den Bromwasser in einer Lösung von salpetersaurer Tribrom-Diazobenzoësäure bewirkt.

Um zu untersuchen, ob noch weitere Wasserstoffatome sich in der Amidobenzoësäure durch Brom vertreten lassen, erhitzten die Verff. Tribrom-Amidobenzoësäure in einem zugeschmolzenen Rohre mit trocknem Brom. Die Reindarstellung des neuen Products ist dem Verf. indess bis jetzt noch nicht gelungen. Ganz anders scheint die Reaction zu verlaufen, wenn man Tribrom-Amidobenzoësäure mit Brom und Wasser in einem Rohre auf 150° erhitzt. Schon nach einstündigem Erhitzen zeigt sich in dem Rohre ein bedeutender Druck, und es entweicht Bromwasserstoff und Kohlensäure. Der Röhreninhalt wurde nach dem Waschen mit Ammoniak übergossen, wobei ein gelber in Ammoniak schwer löslicher Körper zurückblieb, der sich bei qualitativer und quantitativer Untersuchung als Bromanil erwies. Das ammoniakalische Filtrat vom Bromanil gab mit Salzsäure einen Niederschlag, der auf dem Filter krapproth wurde. Der Körper war in Alkohol leicht löslich, in Wasser unlöslich. Aus den Mutterlaugen von der Darstellung der Tribrom-Amidobenzoësäure schied sich bei längerem Stehen ein rother Körper ab, der möglicherweise mit diesem identisch war.

Dibrom-Amidodracylsäure lieferte mit Brom und Wasser erhitzt ebenfalls Bromanil, neben einem schwarzen nicht weiter untersuchten Körper. Am meisten Bromanil gab natürlich Tribromanilin beim Erhitzen mit wässrigem Brom.

Den gebromten Amidobenzoësäuren analoge Chlorverbindungen darzustellen ist den Verf. nicht gelungen, da sich bei Einwirkung von Chlor auf Amidobenzoësäure und Amidodracylsäure schwarze schmierige Massen bildeten, die nicht weiter untersucht werden konnten. Iod wirkt auf die Amidosäuren nicht ein.

Die *Einwirkung rauchender Salpetersäure* auf *Amidobenzoësäure* und *Amidodracylsäure* ist sehr heftig, und kann sich bis zur Entzündung steigern. Sobald bei einem neuen Zusatze der Amidobenzoësäure keine besondere Wärmeentwicklung mehr bemerkbar wird, erwärmt man die Flüssigkeit im Wasserbade, wodurch eine neue heftige Reaction hervorgerufen wird. Man verdampft nun, und erhält, im Falle man mit Amidobenzoësäure arbeitet, grosse glasglänzende Krystalle, die man durch Umkrystallisiren aus concentrirter Salpetersäure leicht reinigen kann, da sie in Wasser sehr leicht löslich sind. Der Analyse zufolge waren diese Krystalle Trinitro-Oxybenzoësäure $C_7H_3(NO_2)_3O_3$ (gef. 31,1 C, 1,8 H, 15,1 N; ber. 30,9 C, 1,1 H, 15,3 N) deren Bildung bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Diazo-Amidobenzoësäure schon Griess beobachtet hat. Amidodracylsäure liefert bei gleicher Behandlung nur Pikrinsäure.

Azodracylsäure. Nach Bilfinger (*Centralbl. 1865. S. 698*) ist die bei 100° getrocknete Säure wasserfrei, eine Angabe, die mit früheren Analysen in Widerspruch steht. Die Verff. haben deshalb diese Säure nochmals analysirt, wobei sie sich überzeugten, dass die gelatinöse dem gefällten Thonerdehydrate vollkommen ähnliche Azodracylsäure sehr schwer zu waschen ist und hartnäckig fremde Beimischungen zurückhält. Es wurde deshalb aus dieser Säure das schön krystallisirende Ammoniaksalz dargestellt und daraus die reine Säure gefällt. Nach Tage lang fortgesetztem Waschen wurde die Säure zuletzt bei 170° bis zum constanten Gewichte getrocknet. Die Analyse der Verff. zeigte, dass in der That die Azodracylsäure sich von der Azobenzoësäure durch den fehlenden Wassergehalt unterscheidet. Der Vermuthung Strecker's, dass Azodracylsäure identisch sei mit Zinin's Azobenzoësäure aus Desoxybenzoin können die Verff. nicht beistimmen. Zinin's Azobenzoësäure ist von gelblicher Farbe, ihr Pulver fast farblos, Azodracylsäure wird stets nur fleischfarben erhalten und giebt ein rothes Pulver. Nach Zinin geht seine Säure mit Salpetersäure in eine Nitroverbindung über, während Azodracylsäure der Wirkung der rauchenden Salpetersäure sehr hartnäckig widersteht. Behandelt man Azodracylsäure mit einer Mischung von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure, so wird dieselbe zersetzt. Wasser scheidet aus der Lösung einen gelben Körper ab, der sich aus Wasser umkrystallisiren lässt. Gleichzeitig entweicht aber eine grosse Menge Kohlensäure, ein Beweis, dass dabei eine tiefere Zersetzung vor sich gegangen sein muss.

Die Azodracylsäure ist übrigens von grosser Beständigkeit. Man kann sie ohne Veränderung in einem Salzsäurestrome auf 250° erhitzen. Durch Kochen mit einem Gemenge von Salzsäure und chlorsaurem Kali wird sie nicht angegriffen. Salpetrige Säure wirkt auf die in siedendem Wasser suspendirte Säure nicht ein.

Als die Verff. Azodracylsäure mit dem 3—4 fachen Gewichte Brom und etwas Wasser 5 Stunden lang auf 230° erhitzten, entwich beim Oeffnen des Rohrs viel Kohlensäure und Bromwasserstoff. Der krystallinische Röhreninhalt war nach dem Waschen unlöslich in Wasser v[illegible] Säuren. In Alkalien löste sich ein Theil auf, und die Lösung gab

Säuren einen flockigen Niederschlag. In Alkohol war der Körper sehr schwer löslich, die alkoholische Lösung schied aber bei starkem Eindampfen braune glänzende Nadeln aus. Die zweimal aus Alkohol umkrystallisirte Substanz wurde zur Analyse bei 120° getrocknet und ergab: 15,1—15,4 C, 0,8—0,8 H, 2,9 N, 80,3—80,3 Br. Diese Zahlen kommen dem fünffach gebromten Anilin $C_6H_2Br_5N$, welches 14,7 C, 0,4 H, 2,9 N, 82,0 Br verlangt, am nächsten, auch glauben die Verff. bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf diese Substanz den Geruch nach Anilin wahrgenommen zu haben.

Anhangsweise zu der vorliegenden Arbeit beschreiben die Verff. noch einige *amidodracylsaure Salze*, mit denen sie im Laufe derselben bekannt geworden sind. *Schwefelsaure Amidodracylsäure* $2C_7H_7NO_3H_2SO_4$ (gef. 21,7 SO_3, ber. 21,5) erhält man durch Lösen von Amidodracylsäure in nicht zu viel Schwefelsäure. Erwärmt man die trockene salzsaure Verbindung so lange mit Schwefelsäure, als noch Salzsäure entweicht, so gewinnt man gleichfalls diese Verbindung. Man bringt den Krystallbrei auf einen Ziegelstein und krystallisirt das trockene Salz aus schwefelsäurehaltigem Wasser um. Garbenförmig vereinigte Büschel, in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser wenig löslich. Das lufttrockene Salz verlor bei 115° nicht an Gewicht. — Das Bariumsalz $2(C_7H_6NO_3)Ba$ bildet kleine glänzende Blättchen und ist in Wasser leicht löslich. — Das Kupfersalz wurde erhalten durch Vermischen einer Lösung des Kalksalzes mit einer neutralen Lösung von essigsaurem Kupfer. Nach einiger Zeit schied sich ein körniger dunkelgrüner Niederschlag ab, der auf dem Filter, dem gefällten Schwefelkupfer glich. Der Niederschlag war in Wasser unlöslich, löste sich aber leicht in Ammoniak und Essigsäure und auch etwas in essigsaurem Kupfer. — Das Bleisalz bildete blassgelbe, glasglänzende Krystalle. (*Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 139. Hft. 1. S. 1. Juli 1866.*)

Kleine Mittheilungen.

Ueber das Schwarzfärben wollener Zeuge, von Th. Grison. 1. Anbeizen der Zeugstücke in kochender Flotte. 3 Pfd. Kupfervitriol, $1^1/_2$ Pfd. Eisenvitriol und 3 Pfd. roher Weinstein für 3 Stücke, welche zusammen 60—80 Pfd. wiegen; man behandelt dieselben $1^1/_2$ Stunde lang im kochenden Bade, nimmt sie heraus und lässt sie bis zum folgenden Tage ruhen.

2. Ausfärbeflotte. 1 Pfd. Kupfervitriol, $1^1/_2$ Pfd. Eisenvitriol, 2 Pfd. roher Weinstein, 200 Maass (1 M. Wasser = 2 Pfd.) Blauholzabkochung, 20 Maass Gelbholzabkochung auf 3 Zeugstücke, welche zusammen 60—80 Pfd. wiegen; dieselben werden 45 Minuten im kochenden Bade behandelt, dann herausgenommen, gewaschen und avivirt.

3. Avivirungs- oder Modificationsbad. Für schwarz-blaue Nüancen giebt man eine Passage durch ein leicht mit Schwefelsäure angesäuertes Bad; für röthlich-schwarze setzt man ein wenig Blauholz zu; für ganz schwarze und grünlich-schwarze Curcumagelb. Behandlung 15—20 Minuten im kochenden Bade.

Das sogenannte *noire solide* (haltbare Schwarz) wird folgendermaassen erzeugt. Man bringt die Stücke in ein Bad, angeschärft mit 3 Pfd. Salzsäure auf 4 Stück von ungefähr 80 Pfd. Gesammtgewicht, und behandelt sie darin während 15—20 Minuten bei 40°, worauf man sie der Breite nach herauszieht und in das kochende Blauholzbad giebt, welches man in folgender Weise ansetzt. Einem Bade, welches in einem Kessel zugerichtet worden, setzt man bloss für die Herstellung des Bades 1 Pfd.

Salzsäure zu; ferner giebt man 460 Maass Blauholzabsud für die erste Passage von 6 Zeugstücken welche zusammen 130 Pfd. wiegen und weitere 360 Maass des gleichen Decocts für jede folgende Passage von 6 Zeugstücken in die Flotte. Man geht mit den Zeugstücken ein, behandelt sie 75 Minuten lang in diesem kochenden Bade, nimmt sie dann heraus und lässt sie bis zum nächsten Tage ruhen, um ihnen die Bräunung zu geben im Bräunungsbade. Dasselbe besteht in einem Bade, worin man für 6 Zeugstücke von 130 Pfd. Gesammtgewicht 2 Pfd. doppelt-chromsaures Kali und 3 Pfd. Kupfervitriol aufgelöst hat; man geht mit den Stücken ein und behandelt sie darin während einer Stunde kalt, dann noch eine Stunde lang, indem man das Bad allmälig bis zum Kochen erwärmt, und nimmt, sobald man diesen Wärmegrad erreicht hat, die Stücke heraus, um sie zu aviviren im Avivirungsbade. Hierzu richtet man ein Bad mit 16 Loth Schwefelsäure und 4 Loth Curcuma auf je ein Stück, geht mit den Zeugen ein und behandelt sie darin 15—20 Minuten lang bei 40°, worauf man sie herausnimmt und wäscht; oder auf je ein Stück Zeug giebt man dem Bade 12 Koth Weinstein, 6 Loth Schwefelsäure und 4 Loth Curcuma, behandelt den Zeug darin 15—20 Minuten bei 40°, nimmt ihn alsdann heraus und wäscht.

Ein Schwarz mit doppelt-chromsaurem Kali erhält man wie folgt: Man behandelt die Zeugstücke eine Stunde lang in einem kochenden Bade, welches bereitet wird mit 16 Loth doppelt-chromsaurem Kali, 8 Loth Kupfervitriol und 6 Loth Schwefelsäure auf je ein Stück von 22 Pfd. Wolle, nimmt sie dann heraus und wäscht sie gut, worauf sie in das Färbebad kommen. Dasselbe stellt man her mit 70 Maass Blauholzabkochung, 10 Maass Gelbholzdecoct und so viel Schwefelsäure, um die Farbe des Bades umzuändern, geht mit den angesottenen Zeugstücken ein, und behandelt sie eine Stunde lang im kochenden Bade; nachdem dieselben herausgenommen und gut gewaschen worden, schönt man die schwarze Farbe in einem der beiden Avivirungsbäder für das sogenannte haltbare Schwarz, wovon dasjenige mit Weinstein den Vorzug verdient. *(Polyt. Journ. Bd. 179. S. 227. Febr. 1866.)*

Notizen.

Melsens, L., Ueber die Anwendung des Iodkaliums als Gegengift bei Metallvergiftungen. *(Ann. de Chim. et de Phys. 4. sér. T. 6. p. 251. Octbr. 1865.)*

Moses' Löthrohr. *(Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 1865. No. 41.)*

Müller, Alex., Methode zur Analyse der Ackererden. *(Journ. f. prakt. Chem. Bd. 98. S. 1.)* — Ueber den Stickstoffgehalt der Ackererden: schwedische Erden, analysirt von Eisenstuck und Nyström, zeigten einen Stickstoffgehalt von 0,203 und 0,948 p. c., auf die organischen Substanzen bezogen: 3,8—4,7 p. c. *(ebendas. S. 12).* — Bestimmung des Quarzgehaltes in den Silicatgemengen durch Digestion mit Phosphorsäurehydrat bei bestimmter Temperatur. *(Ebendas. S. 14.)* — Chromometrische Studien über Affinität. *(Ebend. Bd. 96. Heft 6. S. 340).* — Chromometrisches Verhalten zwischen Nickel und Kobalt. *(Ebendas. S. 344.)*

Neumann, F., Beobachtungen über die spec. Wärme verschiedener, namentlich zusammengesetzter Körper. *(Poggend. Ann. Bd. 126. S. 123. Octbr. 1865.)*

Niccol, Formen mit verbessertem Spitzenverschluss für Zuckerraffinerien. *(Polyt. Journ. Bd. 180. S. 296. Mai 1866.)*

Nicklès, Neues Lösungsmittel für Gold. *(Compt. rend. T. 62. p. 759. Mars 1866.)*

Ordway, John M., Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Eisen. *(Silliman Americ. Journ. 2. Ser. Vol. 40. p. 316. Novbr. 1865.)*

Pasteur theilt mit, dass nicht Vergnette-Lamotte, sondern Appert das Verdienst gebühre in neuerer Zeit die gute Wirkung der Wärme auf Erhaltung des Weines zuerst bemerkt zu haben (vergl. *Centralbl. 1865. S. 648).* *(Compt. rend. T. 61. p. 979. Décbr. 1865.)*

Patera, A., Bestimmung des Wismuthgehaltes in Bleilegirungen. *(Berggeist 1866. No. 28.)*

Payen, Ueber Stärke, Dextrin und Zellgewebe. Untersuchungen über Zuckerbildu Gährung etc. *(Ann. de Chim. et de Phys. 4. sér. T. 7. p. 382. Mars et Avril 18*

PELIGOT, Chemische und physiologische Studien über den Seidenwurm. *(Compt. rend. T. 61. p. 866. Novbr. 1865.)*

PERRET, A., Apparat zur continuirlichen Kohlensäureerzeugung und Klärapparat oder Absetzgefäss für Zuckerfabriken. *(Polytechn. Journ. Bd. 179. S. 147.)*

PERROT, Ueber einen Apparat zur Erzeugung sehr hoher Temperaturen mittels Leuchtgas und Luft. *(Compt. rend. T. 62. p. 148. Janv. 1866.)*

PERSONNE J., behauptet die von PAYEN gegebene Erklärung über die Entfärbung der Iodstärke durch Wärme (vergl. *Centralbl. 1865. S. 1014*) schon 1861 aufgestellt zu haben. *(Compt. rend. T. 61. p. 993. Décbr. 1865.)* Dem gegenüber führt PAYEN aus, dass die von PERSONNE beschriebenen Beobachtungen blos eine Bestätigung der Theorie enthielten, die er selbst schon 1843 auseinandergesetzt habe. *(Ebend. p. 1021. Décbr. 1865.)*

PERSOZ, Ueber die Löslichkeit, Betrachtungen über gesättigte Salzlösungen, Hydratwasser der Salze und über doppelte Zersetzungen von Salzlösungen. *(Ebendas. p. 975. Novbr. 1865.)*

PHIPSON hat in einem rothen Bordeauxweine einen krystallinischen Absatz von saurem traubensauren Kali beobachtet. *(Ebend. T. 62. p. 230. Janv. 1866.)*

PISANI, Ueber granathaltigen Sand von Pesaro, den Thulit von Traversalla und den Bustamit von Vincentin. *(Ebend. p. 100.)*

POEY, ANDRÉ, Beschreibung eines Ozonographs und Lichtstärkemessers, der alle halben Stunden das atmosphärische Ozon und die chemische Wirkung des Lichtes selbst registrirt. *(Ebend. T. 61. p. 1107. Décbr. 1865.)*

PRANDTL, KARL, Ueber den von der Kohlensäure des Bieres in gespundeten Fässern ausgeübten Druck und die Wirkung desselben auf den Verlauf der Gährung. *(Polytechn. Journ. Bd. 178. S. 149.)*

PRILLIEUX, Ed., Ueber den Farbstoff der rothen Weintrauben. *(Compt. rend. T. 62. p. 752. Mars 1866.)*

RAMMELSBERG, Ueber die Zusammensetzung von Oligoklas und Labrador. *(Poggend. Ann. Bd. 126. S. 39. Octbr. 1865.)*

RAINEY, GEORGE, Ueber den Einfluss der Mengenverhältnisse auf die chemische Affinität; Beobachtungen hierüber an einigen Doppelchloriden und oxalsauren Salzen. *(Chem. News No. 281. p. 183. April 1865.)*

v. RATH, G., Ueber den Axinit; Krystallographisches. *(Poggendorff's Annal. Bd. 128. S. 20. Juni 1866.)*

REGNAULT, V., Ueber die specifische Wärme der natürlichen und künstlichen Graphite. *(Ann. de Chim. et de Phys. 4. sér. T. 7. p. 450. Avril 1866.)*

RINMAN und B. FERNQVIST, Untersuchung über Zusammensetzung, Pressung und Temperatur der Hohofengase. *(Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 1865. No. 31, 32, 48, 51, 52.)*

RIVIER, Capillarfilter zum Klären des Wassers. *(Polytechn. Journ. Bd. 178. S. 101.)*

ROLLETT, Versuche über thatsächliche und vermeintliche Beziehungen des Blutsauerstoffs. *(Wien. akad. Ber. Bd. 52. S. 246. Juli 1865.)*

SCHERER, TH., Die endgültige Entscheidung in dem Streite über die chemische Constitution der Kieselsäure, nebst einigen sich daran knüpfenden Folgerungen. Der Verf. hält seine Ansichten von der Formel der Kieselsäure = SiO_3 und von der polymeren Isomorphie nachdrücklichst aufrecht. *(Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 96. Heft 6. S. 321.)*

SCHEIBLER, C., Die Klärung der Zuckerlösungen behufs ihrer Untersuchung mit dem Polarisationsinstrumente. Wenn Zuckerlösung mit Bleiessig nicht klar gefällt wird, so setzt man vorher 10—20 Tropfen einer fünfproc. Gerbsäurelösung dazu. Eine solche wird haltbar durch Zusatz von etwas Alkohol. *(Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerind. im Zollv. Bd. 16. S. 32. 1866.)*

Schmidt, C., Das salinische Schwefelwasser zu Stolypin im südlichen Russland. *(Bull. de l'acad. impér. de St.-Pétersb. T. 9. p. 315.)*

Schmidt, E. E., Ueber Okenit. *(Poggend. Ann. Bd. 126. S. 143. Octbr. 1865.)* — Ueber den Arragonit von Gross-Kammsdorf bei Saalfeld. *(Ebend. S. 147.)* — Ueber Psilomelan. *(Ebend. S. 151.)*

Schmid, Rob., Ueber die Verwerthung der Dungstoffe in grösseren Städten. *(Polytechn. Journ. Bd. 178. S. 1330. Novbr. 1865.)*

Schnauss, J., Darstellung der sog. Zauberphotographien. Die völlig ausgewaschene, nicht vergoldete Albumincopie wird in concentrirter, mit etwas Salzsäure versetzter Sublimatlösung im Dunkeln bis zum völligen Verschwinden des Bildes liegen gelassen und getrocknet; das schwarze Silber verwandelt sich dabei in eine weisse Masse, und Hg_2Cl scheidet sich ab. Das Bild kann durch kaustisches Kali, Ammoniak, Schwefelammonium oder unterschwefligsaures Natron hervorgerufen werden. *(Photogr. Arch. S. 141. April 1866.)*

Schorlemmer, Carl, hat Benzolkohlenwasserstoffe im canadischen Steinöle nachgewiesen und daraus Nitroverbindungen und Anilin dargestellt. *(Zeitschrift f. Chemie. Neue Folge. Bd. 1. Hft. 8. S. 242.)*

Schrauf, A., Zur Ermittelung des Refractionsäquivalents der Grundstoffe. *(Poggend. Ann. Bd. 126. S. 177. Octbr. 1865.)*

Schwarzenberg, P., giebt für die Verbrauchszunahme an Natronsalpeter folgende Zahlenwerthe. Es wurden aus Südamerika ausgeführt:

18700	Centner	im	Jahre	1830
140399	-	-	-	1835
227362	-	-	-	1840
376239	-	-	-	1845
511845	-	-	-	1850
936888	-	-	-	1855
1220240	-	-	-	1858
1732160	-	-	-	1860

(Technol. d. chem. Prod. v. Ph. Schwarzenberg.)

Sedillot, Ueber die Superiorität des Chloroforms als anästhetisches Mittel. *(Compt. rend. T. 62. p. 211. Janv. 1866.)*

Sidot, Ueber die Krystallisation einiger Schwefelmetalle. *(Ebend. T. 62. p. 999. Avril 1866.)*

Splitgerber, E., Ueber die Färbung des Glases. *(Ebend. p. 352. Févr. 1866.)*

Stinde, Dr. Jul., Ueber die Darstellung grosser Salpeterkrystalle. *(Hamburg. Gewerbebl. 1866. S. 6. — Polytechn. Centralbl. 1866. S. 475.)*

Stodart, W. W., Ueber ein käufliches Chinasulphat; dasselbe enthält Cinchonin und Chinidin, mit nur $^1/_{10}$ seines Gewichts Chinin. *(Chem. News No. 305. p. 164. Octbr. 1865.)*

Stolba, Franz, hat die Dichte einer Reihe löslicher Salze in der Weise bestimmt, dass er dieselben zuerst in der Luft, und dann in ihrer gesättigten Lösung wog, deren Dichte selbst durch Wägung im 1000-Granfläschchen vorher ermittelt war. *(Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 97. S. 503.)* — Verfahren, Glasflaschen von beliebigen Dimensionen mit Sauerstoffgas oder anderen Gasen ohne Anwendung einer pneumatischen Wanne zu füllen. *(Ebend. Bd. 97. S. 310.)* — Ueber die Anwendung titrirter Säuren bei gewissen quantitativen Kohlensäurebestimmungen. *(Ebend. S. 312.)*

Struve, Heinrich, Analyse verschiedener antiker Bronzen und Eisen aus der Abakan- und Jenissei-Steppe in Sibirien. *(Bull. de l'acad. impér. de St.-Pétersbourg. T. 9. p. 282.)*

Sulleron und Urbain, Neue Prüfungsmethode von Mineralölen. *(Compt. rend. T. 62. p. 43. Janv. 1866.)*

Terreil, A., Ueber die Zusammensetzung des Wassers des rothen Meeres, der umliegenden Quellen und des Jordans. *(Ebend. p. 1329. Juin 1866.)*

Thompson, L., Verwitterung oder Oxydation von Stein- und Braunkohlen beim Lagern an der Luft. *(Polyt. Journ. Bd. 178. S. 161.)*

v. Uchatius, Pulverprobe. *(Wiener akadem. Ber. Bd. 52. S. 6. Juni 1865.)*

Vogel, Max, Ueber wasserlösliches Anilinblau. *(Journ. für prakt. Chemie. Bd. 97. Heft 2. S. 87. 1866.* Auszug aus des Verf.: *Die Entwickelung der Anilin-Industrie, Leipzig 1866.)*

Vohl, H., Conservirung der Freskomalerei mit Paraffin. — Anwendung des gereinigten Paraffins zum Präpariren von Wein- und Bierfässern. *(Polytechn. Journ. Bd. 178. S. 66 u. 68.)*

Wagmeister, Joh., Zur colorimetrischen Kupferprobe von Jaquelin und v. Hubert Einige über dieses Verfahren gemachte Beobachtungen. *(Oesterreich. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen No. 34. 1865.)*

Walkhoff, L., Ueber die Wirkung und neuen Constructionen der eisernen Fachfilter für den Kreideschlamm der Rübenzuckerfabrication. *(Polytechn. Journ. Bd. 180. S. 291. Mai 1866.)*

Walz, Ueber die Verwendung des Grünmalzes und der Mutterhefe zur Branntweinbrennerei. *(Ebend. Bd. 178. S. 76.)*

Watts, John, Ueber den Phosphorsäuregehalt in Phosphorsäurelösungen von verschiedenem spec. Gewichte. Enthält eine Tabelle mit Angabe des Procentgehaltes von Phosphorsäurelösungen von 1,508 spec. Gewicht (49,60 p. c) bis zu 1,006 spec. Gewicht (0,790 p. c.). *(Chem. News No. 305. p. 160. Octbr. 1865.)*

Wedding, H., Der Phosphor beim Bessemern, Vorschlag zu einer Abänderung des Bessemergefässes, um phosphorhaltiges Roheisen verarbeiten zu können. *(Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen No. 44. 1865.)*

Wetherill, Charles M., Ueber die krystallinische Natur des Glases. *(Silliman Americ. Journ. 2 Ser. Vol. 41. p. 16. Jan. 1866.)*

Wicke, C., Zersetzung unterchlorigsaurer Salze durch die Superoxyde des Nickels und Kobalts. *(Zeitschrift für Chemie. Neue Folge. Bd. 1. Heft 10. S. 303.)*

Wiedemann, G., Ueber den Magnetismus der Salze der magnetischen Metalle. *(Poggend. Ann. Bd. 126. S. 1. Octbr. 1865.)*

Wittwer, W. C., Einwirkung des Lichtes auf Chlorwasser. *(Annalen d. Chemie u. Pharm. IV. Suppl.- Bd. Hft. 1. S. 63. 1865.)*

Wurtz, Henry, Ueber Natriumamalgam. Verwendung desselben zu technischen Zwecken. *(Sillim. Amriec. Journ. 2. Ser. Vol. 41. p. 216. March 1866.)*

Zaliwski-Mikorski schlägt vor, das Zink in den Bunsen'schen Säulen mit Oel, Aether oder flüssigen Kohlenwasserstoffen einzureiben (nicht einzutauchen) anstatt zu amalgamiren. *(Compt. rend. T. 62. p. 1243. Juin 1866.)*

——— Schwefel mit etwas Theer zusammengeschmolzen macht denselben geschmeidig und widerstandsfähig gegen die meisten chemischen Agentien. Kautschuk, gelöst in mit Schwefel gesättigtem Schwefelkohlenstoff giebt einen klebrigen Firniss, welcher von concentrirter Schwefelsäure nicht angegriffen wird. *(Ebend. p. 1098. Mai 1866.)*

Zoch, J. B., Einiges zur Kenntniss der chemischen Harmonica. *(Poggend. Annalen Bd. 127. S. 580. Mai 1866.)*

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 46. Neue Folge. 11. Jahrg. **19. September 1866.**

Inhalt. Ueber die Constitution einiger Kohlenstoffverbindungen, von HENRY DEBUS. — Ueber die Bestimmung von Phosphor im Eisen und Stahl, von JOHN SPILLER. — Ueber Iodkalium, von PAYEN. — Hochätzen von Zink auf galvanischem Wege, von Prof. BÖTTGER. — Ueber die Neutralisation der sauren Silberbäder der Photographen, von Dr. HERMANN VOGEL. — Untersuchungen über die Frage: Existirt die Norerde oder nicht? von R. HERMANN. — Ueber Anilinschwarz, von LAUTH.

Ueber die Constitution einiger Kohlenstoffverbindungen,

von HENRY DEBUS.

Zum Schlusse seiner vorigen Abhandlung (vergl. diesen Jahrg. S. 369) hat der Verf. die Ansicht ausgesprochen, dass nach unseren jetzigen Kenntnissen die Gruppe $\overset{\cdot}{C}H_2$, wenn sie einen der näheren Bestandtheile einer organischen Verbindung bildet, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht, mit nicht mehr als einem Atom Sauerstoff sich verbinden kann, um die Gruppe $\overset{\cdot}{C}H\dot{H}$ zu erzeugen. Ist diese Annahme richtig, so folgt daraus, dass ein organischer Körper, wenn er ein Alkohol ist, nicht mehr Sauerstoff- als Kohlenstoff-Atome enthalten kann, und nicht mehr als n + a, wenn er eine Säure von n Kohlenstoffatomen mit der Basicität a ist. Diese Folgerungen stehen mit dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse in Uebereinstimmung. Methyl-Alkohol enthält nur ein Kohlenstoff- und auch nur ein Sauerstoffatom. Ameisensäure ist einbasisch und enthält ein Atom Kohlenstoff und 2 Atome Sauerstoff. Im Glykol hat man zwei Kohlenstoff- und zwei Sauerstoffatome. Einbasische Glykolsäure enthält 2 Kohlenstoffatome und 3 Sauerstoffatome, während die zweibasische Oxalsäure 2 Kohlenstoff- und 4 Sauerstoffatome enthält. In der folgenden Tabelle finden sich die Verbindungen, die für n Kohlenstoffatome die grösstmögliche Menge Sauerstoffatome enthalten:

	Basicität	Anzahl der Kohlenstoffatome	Anzahl der Sauerstoffatome
Methylalkohol		1	1
Ameisensäure	1basisch	1	2
Glykol		2	2
Oxalsäure	2basisch	2	4
Glycerin		3	3
Mesoxalsäure	2basisch	3	5
Erythrit		4	4
Weinsäure	2basisch	4	6
Amylglykol		5	2
Azosorbinsäure	2basisch	5	7
Desoxalsäure	3basisch	5	8
Mannit		6	6
Zuckersäure	2basisch	6	8
Meconsäure	3basisch	7	7

Substanzen mit mehr als 7 Kohlenstoffatomen im Molekül enthalten weniger Sauerstoff-, als Kohlenstoffatome. Im Allgemeinen kann man bemerken, dass die Anzahl der Sauerstoffatome mit den Kohlenstoffatomen wächst, aber in einem geringeren Verhältnisse, und es wird deshalb das Verhältniss O : C in complexeren Verbindungen etwas kleiner.

Die Analogie, welche zwischen den Derivaten des Aethylwasserstoffs und denen des Propylwasserstoffs besteht, führt uns zu der Annahme, dass beide Gruppen eine ganz ähnliche Constitution besitzen müssen. Die aufeinander folgenden Glieder dieser Gruppe sind die folgenden:

Propylwasserstoff	C_3H_8
Propylalkohol	C_3H_8O
Propionaldehyd	C_3H_6O
Propionsäure	$C_3H_6O_2$
Milchsäure	$C_3H_6O_3$
Brenztraubensäure	$C_3H_4O_3$
Malonsäure	$C_3H_4O_4$
Tartronsäure	$C_3H_4O_5$
Mesoxalsäure	$C_3H_2O_5$

Die Umwandlung von Milchsäure in Malonsäure ist noch nicht durch den Versuch bestätigt worden, jedoch rechtfertigt die Analogie die Annahme, dass beide zu einander in demselben Verhältnisse stehen, wie Glykolsäure zur Oxalsäure. Die aufeinander folgenden Umwandlungen, die die Gruppe C_3H_8 in Folge des allmäligen Hinzutretens von Sauerstoff erleidet, sind demnach folgende: 1. Hinzutreten von 1 Atom Sauerstoff, 2. Verlust von 2 Atomen Wasserstoff, 3. Verbindung mit einem Atom Sauerstoff. Hierdurch entstehen Propyl-Alkohol, Propionaldehyd und Propionsäure. Die Wiederholung dieser Reactionen führt zu Milchsäure, Brenztraubensäure und Malonsäure. Tartronsäure enthält wiederum ein Atom Sauerstoff mehr, als Malonsäure, und Mesoxalsäure zwei Atome Wasserstoff weniger, als die letztere. Mes-

oxalsäure kann sich indess nicht mehr mit einem Atom Sauerstoff ohne vollständigen Zerfall des Moleküls verbinden. Die acht Wasserstoffatome im Propylwasserstoff ordnen sich demnach in drei Gruppen, von denen zwei 3 Atome Wasserstoff enthalten, die in derselben Weise durch $\dot{H}$ ($\dot{H} = H\ddot{O}$) und durch $\ddot{O}$ ersetzt werden können, und diese Beobachtung führt zu der Formel $CH_3CH_2CH_3$ für den Propylwasserstoff. Unterstützt wird diese Formel durch die Thatsache, dass wir im Stande sind, Glieder der Propylwasserstoffgruppe dadurch aufzubauen, dass wir die Körper, die wir als ihre näheren Bestandtheile angenommen haben, mit einander vereinigen. Propionsäure kann bekanntlich aus Cyanäthyl CH_2CH_2CN dadurch gebildet werden, dass man N durch $O\dot{H}$ ersetzt, und andererseits kann man auch Cyanäthyl aus Methylverbindungen darstellen. Ein anderes Beispiel ist die bekannte Darstellung von Milchsäure aus Aldehyd und Blausäure: $CH_3, C\ddot{O}H + CNH + 2H_2\ddot{O} = CH_3, CH\dot{H}C\ddot{O}\dot{H} + NH_3$, und die Entstehung von Malonsäure aus Essigsäure. Andererseits sind wir auch durch bekannte Processe im Stande, Propylwasserstoff in seine näheren Bestandtheile aufzulösen.

Die Formel CH_3, CH_2CH_3 lässt uns die Existenz zweier isomerer Propylalkohole vorhersagen. Es ist nämlich klar, dass derselbe Körper entstehen muss, mag man nun in der ersten oder zweiten Gruppe CH_3 ein Atom H durch $\dot{H}$ ersetzen. Aber ein von diesem verschiedener Körper wird entstehen müssen, wenn man die Substitution in CH_2 vornimmt. In der That sind auch zwei isomere Propylalkohole bekannt, die sich besonders insofern ganz verschieden verhalten, als der eine bei der Oxydation Propionaldehyd und Propionsäure, der andere nur Aceton liefert. Der normale Alkohol hat augenscheinlich dieselbe Constitution, wie der Aethylalkohol und enthält den Wasserrest in Verbindung mit CH_2: $CH_3CH_2\dot{H}$ (Aethylalkohol), $CH_3, CH_2CH_2\dot{H}$ (Propylalkohol). Die Formel des Pseudopropylalkohols ist dagegen $CH_3CH\dot{H}, CH_3$, und die des Acetons, aus welchem er durch nascirenden Wasserstoff hervorgeht, ist $CH_3C\ddot{O}CH_3$. Letztere Formel für das Aceton geht aus seiner Entstehung aus Acetylchlorid und Zinkmethyl hervor: $2(CH_3, C\ddot{O}Cl) + Zn(CH_3)_2 = 2(CH_3C\ddot{O}, CH_3) + ZnCl_2$. Wirkt nun Wasserstoff auf das Aceton, so kann derselbe in $CH_3, C\ddot{O}, CH_3$ nur zu $C\ddot{O}$ hinzutreten, um $CH_3, CH\dot{H}, CH_3$ zu erzeugen, und letztere ist daher die Formel des Pseudopropylalkohols.

Während Berthelot aus Propylen einen Pseudopropylalkohol erhalten konnte, lieferte dagegen Aethylen nur einen mit dem gewöhnlichen Aethylalkohol identischen Alkohol. Es ist dies ganz natürlich, da aus CH_3, CH_3 nach der Theorie nur ein Alkohol erhalten werden kann, insofern es gleichgültig bleiben muss, ob ein Atom Wasserstoff in der ersten oder in der zweiten Gruppe CH_3 durch $\dot{H}$ ersetzt wird.

Aceton scheint sich nicht mit Säuren verbinden zu können, ur

es ist deshalb der Sauerstoff nicht in der Form von $\dot{H}$ darin enthalten. Oxydirende Agentien wandeln Aceton in Ameisensäure und Essigsäure um, erzeugen aber nicht eine Säure mit 3 Atomen Kohlenstoff im Molekül. Das Aceton kann also auch nicht $C\dot{O}H$ als näheren Bestandtheil enthalten, weil letztere Gruppe fähig ist, mit einem Atom Sauerstoff in Verbindung zu treten und $C\dot{O}\dot{H}$ zu erzeugen, und so bleibt in der That nur die Formel CH_3, CO, CH_3 in Uebereinstimmung mit den Eigenschaften des Acetons übrig.

Entzieht man dem Propylalkohol $CH_3, CH_2, CH_2\dot{H}$ zwei Atome Wasserstoff, so bleibt Propionaldehyd $CH_3, CH_2, C\dot{O}H$ übrig, das durch Oxydation in Propionsäure $CH_3, CH_2, C\dot{O}\dot{H}$ übergeht. Diese Formel wird durch viele Reactionen unterstützt, z. B. Cyanäthyl und Kali geben propionsaures Kali und Ammoniak $CH_3CH_2CN + H_2O + KaHO = CH_3, CH_2, C\dot{O}\dot{K} + NH_3$. Natriumäthyl und Kohlensäure geben propionsaures Natron $CH_2CH_2Na + CO_2 = CH_3, CH_2, C\dot{O}\dot{N}a$ u. s. w. Da sich die Gruppe $C\dot{O}\dot{H}$ von CH_3 ableitet, so kann nur eine Säure von der Zusammensetzung der Propionsäure bestehen, es muss nämlich gleichgültig sein, ob in CH_3, CH_2, CH_3 das erste oder zweite Atom CH_3 in $C\dot{O}\dot{H}$ verwandelt wird.

Aus der Formel der Propionsäure leuchtet es ein, dass man zwei Chlor-, Brom- oder Iodderivate aus ihr wird ableiten können, nämlich $CH_2Cl, CH_2, C\dot{O}\dot{H}$ und $CH_3, CHCl, C\dot{O}\dot{H}$. Tauscht man nun das Chlor gegen den Wasserrest $\dot{H}$ um, so wird man zwei Säuren von der Zusammensetzung der Milchsäure (α und β) erhalten müssen, deren eine $CH_2\dot{H}, CH_2, C\dot{O}\dot{H}$, und deren andere $CH_3, CH\dot{H}, C\dot{O}\dot{H}$ ist. Der Verf. nimmt für die gewöhnliche Milchsäure die letztere, und für die Fleischmilchsäure die erstere Formel an. Es soll nämlich gezeigt werden, dass Propylglykol durch $CH_3, CH\dot{H}, CH_2\dot{H}$ ausgedrückt werden muss. Die Oxydation dieser Substanz giebt Milchsäure, gerade wie gewöhnlicher Alkohol Essigsäure giebt.

Durch folgende Gleichungen wird diese Ansicht von der Constitution der Milchsäure bestätigt; a) Aldehyd und Blausäure geben Milchsäure: $CH_3, C\dot{O}H + CNH + 2H_2O = CH_3, CH\dot{H}, C\dot{O}\dot{H} + H_3N$. Der Wasserstoff der Blausäure tritt in $C\dot{O}H$ ein und verwandelt diese Gruppe in $CH\dot{H}$. Das Cyan tauscht mit zwei Wasseratomen Stickstoff für $O\dot{H}$ aus, und tritt dann zu dem Aldehyd. Bei einer Temperatur über 140° zersetzt sich Milchsäure in Wasser, Aldehyd und Kohlenoxyd: $CH_3, CH\dot{H}, C\dot{O}\dot{H} = CH_3C\dot{O}H + H_2O + CO$.

b) Phosgengas und Aethylen bilden Lactylchlorid: $CH_2, CH_2 + COCl_2 + CH_2Cl, CH_2, C\dot{O}Cl$. Ersetzt man das Chlor in dieser Verbindung

durch $\dot{H}$, so erhält man α Milchsäure: $\overline{C}H_2Cl,\overline{C}H_2,\overline{C}\overline{O}Cl + 2H_2\overline{O} =$ $\overline{C}H_2\dot{H},\overline{C}H_2,\overline{C}\overline{O}\dot{H} + 2HCl$. Der Verf. führt noch eine ganze Anzahl fernerer Reactionen zur Unterstützung seiner Formel an, deren Wiedergabe wir uns hier versagen müssen, es wird an den vorstehenden Beispielen genügen zu zeigen, in welcher Weise der Verf. verfährt.

Die Gruppe $\dot{H}$ kommt in der Milchsäure $\overline{C}H_3,\overline{C}H\dot{H},\overline{C}\overline{O}\dot{H}$ zweimal vor, aber nicht unter gleichen Umständen. Das Wasserstoffatom in $\overline{C}\overline{O}\dot{H}$ wird sich leicht gegen Metalle, aber nicht so leicht gegen Säureradicale austauschen, und andererseits wird H in $\overline{C}H\dot{H}$ wohl leicht durch Säureradicale, aber nur ausnahmsweise durch Metalle ersetzt werden können. Man sagt daher, dass Milchsäure die Eigenschaften eines Alkohols und einer Säure besitzt, und diese Eigenthümlichkeit muss auf den Unterschied in den Gruppen $\overline{C}H\dot{H}$ und $\overline{C}\overline{O}\dot{H}$ bezogen werden. Auf demselben Grunde beruht übrigens auch die zwischen Alanin und Lactamid bestehende Verschiedenheit. Ersteres wird durch die Formel $\overline{C}H_3,\overline{C}H(NH_2)\overline{C}\overline{O}\dot{H}$, letzteres durch $\overline{C}H_3,\overline{C}H\dot{H},\overline{C}\overline{O}(NH_2)$ repräsentirt.

Wir kennen zwei isomere Aether der Milchsäure, von denen der eine eine Säure, der andere eine neutrale Verbindung ist. Giebt man ersterem die Formel $\overline{C}H_3,\overline{C}H\dot{A}e,\overline{C}\overline{O}\dot{H}$, so ist es verständlich, warum diese Substanz immer noch die Eigenschaften einer Säure besitzt. Die Formel der zweiten Verbindung ist dagegen $\overline{C}H_3,\overline{C}H\dot{H},\overline{C}\overline{O}\dot{A}e$.

Die beiden Chloratome im Lactylchlorid verhalten sich nicht ganz identisch. Wasser tauscht leicht ein Atom gegen den Wasserrest $\dot{H}$ aus und bildet Chlorpropionsäure und Salzsäure: $\overline{C}H_3,\overline{C}HCl,\overline{C}\overline{O}Cl +$ $H_2\overline{O} = \overline{C}H_3,\overline{C}HCl,\overline{C}\overline{O}\dot{H} + HCl$. Das zweite Chloratom kann jedoch erst substituirt werden, wenn man Chlorpropionsäure mit Kalihydrat auf 100° erhitzt, indem milchsaures Kali, Wasser und Chlorkalium entsteht.

Brenztraubensäure $C_3H_4O_3$. Die Eigenschaften dieser Säure sind noch nicht genügend genug untersucht worden, um uns einen festen Schluss auf die rationelle Formel zu gestatten. Es sind Modificationen bekannt, die eine siedet bei 165° und bildet mit Basen krystallisirbare Salze, die andere ist gummiartig und erzeugt mit Metalloxyden amorphe Verbindungen. Am besten mit unseren Kenntnissen scheint die Formel: $\overline{C}H_3,\overline{C}\overline{O},\overline{C}\overline{O}\dot{H}$ übereinzustimmen. Nach dieser Anschauung steht die Brenztraubensäure zur Milchsäure in demselben Verhältnisse wie Aceton zu Pseudopropylalkohol:

Milchsäure	$\overline{C}H_3,\overline{C}H\dot{H},\overline{C}\overline{O}\dot{H}$
Brenztraubensäure	$\overline{C}H_3,\overline{C}\overline{O}, \overline{C}\overline{O}\dot{H}$
Pseudopropylalkohol	$\overline{C}H_3,\overline{C}H\dot{H},\overline{C}H_3$
Aceton	$\overline{C}H_3,\overline{C}\overline{O}, \overline{C}H_3$.

Wasserstoff in *statu nascenti* führt Aceton in Pseudopropylalkohol und Brenztraubensäure in Milchsäure über. Ebenso gross ist die Aehnlichkeit zwischen Brenztraubensäure und Aceton in Bezug auf ihr Verhalten zu Brom und zu basischen Oxyden. Aller Wahrscheinlichkeit nach wird α Milchsäure in Berührung mit Brom zwei Atome Wasserstoff verlieren und eine Säure erzeugen, die dieselbe Zusammensetzung, aber andere Eigenschaften als die Pyrotraubensäure hat. Diese Säure $C\dot{O}H,CH_2,C\dot{O}H$ würde homolog mit der Glyoxylsäure sein und die Eigenschaften eines Aldehydes und einer Säure besitzen, und sich durch verdünnte Salpetersäure in Malonsäure umwandeln lassen. Brenztraubensäure besitzt solche Eigenschaften nicht. Der Verf. hat mehrere Versuche gemacht dieselbe in Malonsäure umzuwandeln, aber ohne Erfolg. Die Einwirkung von Salpetersäure, Wasser und Platinschwarz findet auf Brenztraubensäure schon zwischen 20 und 30° statt, aber das Hauptproduct der Oxydation ist Glykolsäure.

Malonsäure muss als zweibasische Säure die Gruppe $C\dot{O}H$ zweimal besitzen und man hat demgemäss als rationelle Formel $C\dot{O}H,CH_2,C\dot{O}H$, die durch H. Müller's und Kolbe's schöne Reaction bestätigt wird: Wenn man in Essigsäure ein Atom Wasserstoff durch Cyan ersetzt, so hat man $CH_2,CN,C\dot{O}H$, und wenn man dieses Cyanderivat zersetzt, so erhält man Ammoniak und Malonsäure, indem sich N gegen $O\dot{H}$ austauscht: $CH_2,CN,C\dot{O}H + 2H_2O = C\dot{O}H,CH_2,C\dot{O}H + NH_3$.

Aus Malonsäure kann man leicht Essigsäure wieder darstellen, indem man erstere auf 150° erhitzt. Dann tritt folgende Zersetzung ein: $C\dot{O}H,CH_2,C\dot{O}H = CH_3,C\dot{O}H + CO_2$. In ähnlicher Weise kann Amidomalonsäure in Acetamidsäure und Kohlensäure umgewandelt werden: $C\dot{O}HCH(NH_2),C\dot{O}H = CH_2(NH_2),C\dot{O}H + CO_2$. Beide Zersetzungen in Verbindung mit der oben erwähnten Bildung der Malonsäure aus einem Derivate der Essigsäure sprechen sehr entschieden für die Formel $C\dot{O}H,CH_2,C\dot{O}H$.

Da Oxalsäure leicht durch Oxydation aus Glykolsäure erhalten wird, so könnte man durch einen ähnlichen Process auch die Entstehung der Malonsäure aus Milchsäure (β) erwarten. Die oben für die β Milchsäure mitgetheilte Formel zeigt jedoch, dass dies nicht der Fall sein kann. Es ist nämlich eine allgemeine Regel, dass die Oxydation stets in der Gruppe, in welcher der Wasserrest $\dot{H}$ enthalten ist beginnt, und es kann deshalb eine solche in der Milchsäure $CH_3,C\dot{H}H,C\dot{O}H$ nicht statthaben, weil die Gruppe $C\dot{H}H$ nicht fähig ist, sich in $C\dot{O}H$ umzuwandeln. Dagegen wird sich Milchsäure (β) aller Wahrscheinlichkeit nach zu Brenztraubensäure $CH_3,CO,C\dot{O}H$ oxydiren lassen, gerade wie Pseudopropylalkohol durch Brom in Aceton umgewandelt wird.

Malonsäure muss sich durch Oxydation von α Milchsäure gewinnen lassen.

Tartronsäure ist eine zweibasische Säure und hat die Formel $C\dot{O}H,CHHC\dot{O}H$. Mesoxalsäure steht zu Tartronsäure in derselben Beziehung wie Brenztraubensäure zur Milchsäure oder Aceton zu Pseudopropylalkohol. Sie wird leicht schon in ihrer wässrigen Lösung bei 70—80° in unbekannte Producte zersetzt. Nach Analogie zu schliessen, müssten sich dabei Kohlensäure und Glyoxylsäure bilden; $C\dot{O}H,CO$, $C\dot{O}H = CO_2 + CHO,C\dot{O}H$, und mit dieser Folgerung steht die Zersetzung des Silbersalzes in metallisches Silber, Kohlensäure und Oxalsäure in Uebereinstimmung $C\dot{O}\dot{A}gC\dot{O},C\dot{O}\dot{A}g + H_2O = CO_2 + Ag_2 + C\dot{O}H,C\dot{O}H$. Natriumamalgam liefert mit Mesoxalsäure Tartronsäure: $C\dot{O}H,CO,C\dot{O}H + H_2 = C\dot{O}H,CH\dot{H},C\dot{O}H$ gerade wie Aceton in Pseudopropylalkohol oder Brenztraubensäure in Milchsäure umgewandelt wird.

Zieht man vom Propylwasserstoff zwei Atome Wasserstoff ab, so bleibt der Kohlenwasserstoff Propylen C_3H_6 zurück. Ein Atom Wasserstoff wird von CH_2, das andere von CH_2 gewonnen, und man bekommt so die Formel CH_2,CH,CH_2 für das Propylen. Demgemäss muss sich Propylen mit zwei chemischen Einheiten verbinden können, um ein Derivat des Propylwasserstoffs zu erzeugen. Brom bildet so Propylenbromid $CH_2,CHBr,CH_2Br$, und diese Verbindung kann auf bekannte Weise in Propyl-Glykol $CH_2,CH\dot{H},CH_2\dot{H}$ umgewandelt werden. Die Bestätigung dieser Formel findet man in einer anderen Reihe von Reactionen: Aceton verbindet sich mit nascirenden Wasserstoff zu Pseudopropyl-Alkohol $CH_3,CH\dot{H},CH_3$ der den Wasserrest $\dot{H}$ leicht gegen Iod austauscht. In diesem Pseudopropyliodür CH_3,CHI,CH_3 wird Iod leicht durch Brom vertreten und das entsprechende Bromür $CH_3,CHBr,CH_3$ erzeugt. Lässt man nun auf letzteres noch ein zweites Molekül Brom einwirken, so bildet sich Propylenbromid, aus welchem Propylglykol erhalten werden kann. Diese Reactionen führen zu der Formel $CH_2,CHBr,CH_2Br$ für das Propylenbromid und unterstützen, wie gesagt, die obige Formel für den Propylglykol.

Glycerin ist ein dreiatomiger Alkohol und wird nach den in der ersten Abhandlung des Verf. ausgeführten Gründen durch die Formel $CH_2\dot{H},CH\dot{H},CH_2\dot{H}$ repräsentirt. Eine dieser Gruppen, die wir in dem Glycerin annehmen, kann von den anderen durch die Einwirkung von Kalihydrat bei hoher Temperatur getrennt werden, wobei essigsaures und ameisensaures Kali gebildet werden: $CH_2\dot{H},CH\dot{H},CH_2\dot{H} + 2KaHO = CH_3,C\dot{O}\dot{K}a + C\dot{O}H\dot{K}a + 2H_2 + H_2O$.

Erhitzt man Glycerin mit wasserfreier Phosphorsäure, so verliert es zwei Atome Wasser und giebt Acrolëin: $CH_2\dot{H},CH\dot{H},CH_2\dot{H} - 2H_2O = C\dot{O}H,CH,CH_2$. Acrolëin verbindet sich direct mit Alkoholen r

bildet Glycerinäther: $\mathrm{COH,CH,CH_2} + 3\,\mathrm{CH_3,CH_2\dot{H}} = \mathrm{CH_2\dot{A}e,CH\dot{A}e,CH_2\dot{A}e} + \mathrm{H_2O}$.

Iodphosphor und Glycerin geben Allyliodid, phosphorige Säure und Iod: $\mathrm{CH_2\dot{H},CH\dot{H},CH_2\dot{H}} + \mathrm{PI_3} = \mathrm{CH_2,CH,CH_2I} + \mathrm{PH_3O_3} + \mathrm{I_2}$. In diesem Falle werden die drei Wasserreste entfernt und durch ein Atom Iod ersetzt. Ein Derivat des Propylwasserstoffs wird in ein solches des Propylens verwandelt.

Iodwasserstoff und Glycerin bilden Wasser, Iod und Pseudopropyliodür; $\mathrm{CH_2\dot{H},CH\dot{H},CH_2\dot{H}} + 5\,\mathrm{HI} = \mathrm{CH_3,CHI,CH_3} + 3\,\mathrm{H_2O} + 2\,\mathrm{I_2}$. Monochlorhydrin und Natriumamalgam geben Propylglykol: $\mathrm{CH_2Cl,CH\dot{H},CH_2\dot{H}} + \mathrm{H_2} = \mathrm{CH_3,CH\dot{H},CH_2\dot{H}} + \mathrm{HCl}$. Salpetersäure ersetzt im Glycerin zwei Atome Wasserstoff durch ein Atom Sauerstoff: $\mathrm{CH_2\dot{H},CH\dot{H},CH_2\dot{H}} + \mathrm{O_2} = \mathrm{CH_2\dot{H},CH\dot{H},CO\dot{H}}$ (Glycerinsäure) $+ \mathrm{H_2O}$.

Glycerinsäure ist eine einbasische Säure, weil die Gruppe $\mathrm{CO\dot{H}}$ nur einmal darin vorkommt. Die drei Gruppen $\dot{\mathrm{H}}$ in der Glycerinsäure können wie die im Glycerin durch äquivalente Gruppen ersetzt werden. Die Einführung von 2 Atomen H für zwei $\dot{\mathrm{H}}$ giebt Propionsäure. Die Substitution eines $\dot{\mathrm{H}}$ durch ein H giebt Milchsäure. Die Ersetzung von ein $\dot{\mathrm{H}}$ durch H und eines anderen $\dot{\mathrm{H}}$ durch Chlor oder Iod, liefert Chlor- oder Iodpropionsäure.

Propylen und seine Derivate. Die Formel dieses Kohlenwasserstoffes ist $\mathrm{CH_3,CH,CH_2}$. Einige der Derivate des Propylwasserstoffs zeigen die Neigung unter gewissen Bedingungen zwei chemische Einheiten zu verlieren und sich in Propylen zu verwandeln, oder in Körper, die als Derivate des letzteren angesehen werden müssen. Iodphosphor und Glycerin geben Allyliodid und Propylen. Das Allyliodid kann, wie die Untersuchungen von Hofmann und Cahours gezeigt haben, durch doppelte Zersetzung in Allyl-Alkohol übergeführt werden, und aus letzterem kann man durch einen Oxydationsprocess Acrolëin und Acrylsäure erhalten. Nun muss Allyliodid, um seine Umwandlung in Allylalkohol und Acrylsäure zu gestatten, die Gruppe $\mathrm{CH_2I}$ enthalten, und deshalb müssen sich die drei übrig bleibenden Wasserstoffatome auf die beiden anderen Kohlenstoffatome vertheilen, und die Formel des Allyliodids muss daher $\mathrm{CH_2I,CH,CH_2}$ sein. Ersetzt man hierin Iod durch $\dot{\mathrm{H}}$, so erhält man den Allylalkohol $\mathrm{CH_2\dot{H},CH,CH_2}$ und aus diesen durch Oxydation Acrolëin $\mathrm{COH,CH,CH_2}$ und Acrylsäure $\mathrm{CO\dot{H},CH,CH_2}$. Alle diese Umwandlungen sind denen des Iodäthyls in Alkohol, Aldehyd und Essigsäure ganz analog.

Iodäthyl	$\mathrm{CH_3,CH_2I}$	Iodallyl	$\mathrm{CH_2I,CH,CH_2}$
Aethylalkohol	$\mathrm{CH_3CH_2\dot{H}}$	Allylalkohol	$\mathrm{CH_2\dot{H},CH,CH_2}$
Aldehyd	$\mathrm{CH_3,COH}$	Acrolëin	$\mathrm{COH,CH,CH_2}$
Essigsäure	$\mathrm{CH_3,CO\dot{H}}$	Acrylsäure	$\mathrm{CO\dot{H},CH,CH_2}$

Mittels Salzsäure und Quecksilber lässt sich Iodallyl in Propylen umwandeln, d. h. Iod wird einfach durch Wasserstoff ersetzt. Wir erhalten also: $CH_2ICH,CH_2 + H_2 = CH_3,CH,CH_2 + HI$. Diese vom Iodallyl abgeleitete Formel des Propylens enthält drei verschiedene Sumpfgasreste CH_3 CH,CH_2, und man muss diesen Umstand bei der Erklärung der mannigfaltigen Eigenschaften dieses Körpers im Auge behalten. Die Bildung von Propylen aus Bromoform und Zinkäthyl bestätigt die Formel CH_3,CH,CH_2: $Zn\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases} + CHBr_3 = ZnBr_2 + C_2H_5Br + (C_2H_5)CH$. Da nun Aethyl selbst aus den Resten CH_3 und CH_2 besteht, so haben wir in der That in dem Propylen als nähere Bestandtheile CH_3,CH,CH_2.

Den Allylalkohol kann man als einen Propylalkohol minus zwei Atome Wasserstoff ansehen. Wenn einer von den Sumpfgasresten im Propylalkohol ein Atom Wasserstoff verliert, so ist klar, dass das Gleichgewicht im Molekül dadurch zerstört werden muss. Wenn aber ein anderer mit dem ersteren in directer Verbindung befindlicher Sumpfgasrückstand gleichfalls ein Atom Wasserstoff verliert, so wird ein neues und beständiges Molekül entstehen können. Es ist also:

$$CH_3,CH_2,CH_2\dot{H} = \text{Propylalkohol}$$

$$CH_2CHCH_2\dot{H} = \text{Allylalkohol.}$$

Die beiden Einheiten, durch deren Trennung der Allylalkohol entstanden ist, werden aber von Letzterem wieder aufgenommen werden können und es wird, wenn man ihre Qualität abändert, eine ganze Reihe von Verbindungen entstehen können. Allylalkohol besitzt so den doppelten Charakter eines Alkohols und eines zweiatomigen Radicals. Natriumamalgam und Wasser fügen dem Allylalkohol zwei Atome Wasserstoff hinzu und regeneriren den ursprünglichen Propylalkohol: CH_2,CH, $CH_2\dot{H} + H_2 = CH_3,CH_2,CH_2\dot{H}$. Brom verbindet sich direct mit Allylalkohol und erzeugt so ein Bromid, das bei Substitution des Broms durch den Wasserrest $\dot{H}$ Glycerin liefern kann. Die alkoholischen Eigenschaften des Allylalkohols sind bekannt und bedürfen daher keiner weiteren Besprechung durch Beispiele.

Um zu zeigen, in welcher Weise die vier isomeren Körper von der empirischen Formel C_3H_6O in ihrer Constitution verschieden sind, folgen ihre rationellen Formeln:

$\begin{cases}CO\dot{H}\\CH_2\\CH_3\end{cases}$	$\begin{cases}CH_3\\CO\\CH_3\end{cases}$	$\begin{cases}CH_3\\CH\\CH_2\end{cases}O$	$\begin{cases}CH_2\dot{H}\\CH\\CH_2\end{cases}$
Propionaldehyd	Aceton	Propylenoxyd	Allylalkohol

Sauerstoff kann in einem aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Körper entweder an der Stelle zweier Atome Wasserstoff bestehen, oder er kann in naher Beziehung zu dem Wasserstoffe als Wasserrest $\dot{H}$ vorhanden sein. Die gegebene Liste umfasst, soweit es den ersten Fall betrifft, alle möglichen isomeren Körper von

Formel C_3H_6O, während noch zwei Körper darin fehlen, die ihren Sauerstoff in der Gruppe $\dot{H}$ enthalten:

$$\begin{cases} CH_3 \\ C\dot{H} \\ CH_2 \end{cases} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH \\ CH\dot{H} \end{matrix}$$

Es sind also vom theoretischen Standpunkte aus sechs Substanzen von der empirischen Formel C_3H_6O möglich.

Die Gruppe C_3H_5 kommt in einigen Verbindungen als einatomiges, in anderen als dreiatomiges Radical vor. Der Verf. giebt für diesen Umstand folgende Erklärung. Nimmt man vom Propylenwasserstoffe CH_3,CH_2,CH_3 ein Atom Wasserstoff weg, so wird das Gleichgewicht zerstört sein; nimmt man aber von dem danebenliegenden Sumpfgasreste auch ein Atom Wasserstoff weg, so werden die beiden dadurch entstandenen Kräfte sich entgegenwirken und aufheben, so dass das neue Molekül Propylen CH_3,CH,CH_2 wieder im Gleichgewicht bestehen kann. Ersetzt man im Propylen nun ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Iod, so erhält man eine Verbindung, die sich wie das Iodid eines Alkoholradicals verhält, in welchem jedoch noch zwei sich entgegenwirkende chemische Kräfte vorhanden sind, die aber unter Umständen auch in einer anderen Richtung wirken und zwei fremde chemische Einheiten binden können, wodurch das Molekül gleich einem zweiatomigen Radical wirken muss. Lässt man z. B. Brom auf Iodallyl CH_2I,CH,CH_2 einwirken, so vereinigt sich dasselbe erst mit den beiden Sumpfgasresten, denen man vorher je ein Atom Wasserstoff entzogen hat und schliesslich setzt sich das Brom auch noch an Stelle des Iods und bildet das sogenannte Allyltribromid $CH_2Br,CHBr,CH_2Br$. Geht man also von CH_2Br,CH,CH_2 aus, so ist C_3H_5 einatomig, geht man von $CH_2Br,CHBr,CH_2Br$ aus, so ist C_3H_5 dreiatomig.

Die Einwirkung von Iodwasserstoff auf Allyliodid kann auf dieselbe Weise erklärt werden: Zuerst verbinden sich beide mit einander: $CH_2I,CH,CH_2 + HI = CH_2I,CHI,CH_3$ und dann wird letzterer Körper, das Propyleniodid, durch Iodwasserstoff nach folgender Gleichung zersetzt: $CH_2I,CHI,CH_3 + HI = I_2 + CH_3,CHI,CH_3$ (Pseudopropyliodür).

Da die Allylverbindungen nach dem oben Mitgetheilten noch zwei sich das Gleichgewicht haltende chemische Verwandschaftskräfte besitzen, so müssen sie sich wie zweiatomige Radicale verhalten können. Das Acrolëin nimmt z. B. Salzsäure sowohl als Brom direct auf nach folgenden Gleichungen: $COH,CH,CH_2 + HCl = COH,CHCl,CH_3$ und $COH,CH,CH_2 + Br_2 = COH,CHBr,CH_2Br$. Ferner vereinigt sich auch das Acrolëin mit Wasserstoff und bildet Propylalkohol: $COH,CH,CH_2 + H_4 = CH_2\dot{H},CH_2,CH_3$. Da Allylalkohol das intermediäre Product zwischen Acrolëin und Propylalkohol ist, so würde ersterer ohne Zweifel entstehen müssen, wenn man die Reaction nach dem Hinzutritte von zwei Atomen Wasserstoff zum Acrolëin unterbrechen könnte.

Mit Rücksicht auf die Beziehungen des Acrolëins zu Allylalkohol

einerseits und zur Acrylsäure andererseits und mit Rücksicht auf seine Analogie mit dem Aldehyd der Essigsäure, nimmt der Verf. darin die Gruppe $\overline{C}\overline{O}H$, und ferner, um seine Fähigkeit zur Verbindung mit Wasserstoff und Brom zu erklären, die beiden Gruppen $\overline{C}H$ und $\overline{C}H_2$ an. Die Formel $\overline{C}\overline{O}H,\overline{C}H,\overline{C}H_2$ repräsentirt somit diesen doppelten Charakter des Acroleïns.

Acrylsäure verbindet sich ebenfalls mit zwei Atomen Wasserstoff und bildet Propionsäure: $\overline{C}H_2,\overline{C}H,\overline{C}\overline{O}\dot{H} + H_2 = \overline{C}H_3,\overline{C}H_2,\overline{C}\overline{O}\dot{H}$. Es scheint auch, dass sich die Acrylsäure mit Brom zu einer Verbindung vereinigen kann. Acrylsäure und die mit ihr homologen Säuren liefern in höherer Temperatur mit Kali zwei neue Säuren, von denen die eine stets Essigsäure ist. Vergleicht man die Formel der Propionsäure $\overline{C}H_3,\overline{C}H_2,\overline{C}\overline{O}\dot{H}$ mit der der Acrylsäure $\overline{C}H_2,\overline{C}H,\overline{C}\overline{O}\dot{H}$ so sieht man, dass die beiden Sumpfgasreste $\overline{C}H$ und $\overline{C}H_2$ in der Acrylsäure inniger mit einander verbunden sind, und deshalb fester an einander halten als an der dritten Gruppe. Es beruht dies darauf, dass die Sumpfgasmoleküle, von denen $\overline{C}H$ und $\overline{C}H_2$ abgeleitet sind, mehr chemische Einheiten verloren haben als das Molekül von dem $\overline{C}\overline{O}\dot{H}$ abgeleitet ist. Dieser Umstand erklärt vielleicht die Thatsache, dass bei den Säuren der Acrylsäure stets zwei der in ihnen angenommenen Gruppen (deren Beschaffenheit in allen mit der Acrylsäure homologen Säuren dieselbe sein muss) in der Form von Essigsäure abgeschieden werden.

Zum Schlusse seiner Mittheilungen über die Sauerstoff-Derivate des Propylwasserstoffs und des Propylens bespricht der Verf. den von Carius kürzlich erhaltenen Propyl-Phycit und die von demselben durch Oxydation daraus dargestellte Säure (Vergl. *Centralbl. 1865. S. 689* und *1866 S. 375*). Carius drückt die Formel des ersteren durch $\left.\begin{matrix}C_3H_4\\H_4\end{matrix}\right\}O_4$ aus und betrachtet ihn als einen Alkohol. In demselben konnte jedoch blos ein Atom Wasserstoff durch $N\overline{O}_2$, zwei durch $\overline{C}_2H_3\overline{O}$ und zwei durch Blei ersetzt werden. Diese Derivate waren ebenso wie die Muttersubstanz amorph und leicht zu humusartigen Körpern zersetzbar. Aus diesen Gründen glaubt der Verf. die von Carius gegebene Formel $\left.\begin{matrix}C_3H_4\\H_4\end{matrix}\right\}O_4$ für hypothetisch ansehen zu dürfen. Ebensowenig wie der s. g. Alkohol bot die daraus erhaltene Säure charakteristische Verbindungen dar, die Säure selbst war amorph und wurde von Carius weder analysirt, noch sonst in anderer Beziehung genauer untersucht. Der Verf. vermuthet daher, dass besser als die von Carius angegebenen Formeln die Formel $\overline{C}H_2\dot{H},\overline{C}H\dot{H},\overline{C}\overline{O}H$ für den Propylphycit und $\overline{C}H_2\dot{H}$, $\overline{C}\overline{O},\overline{C}\overline{O}\dot{H}$ für die Säure mit den Eigenschaften dieser Körper übereinstimmen würde. Propyl-Phycit ähnelt sehr bedeutend den Gliedern der Zuckergruppe. Er löst Kalk, Baryt, die Oxyde von Blei und Silber, wird leicht durch Säuren in humusartige Körper verwandelt und besitzt einen süssen Geschmack. Nun enthält aber kein Glied aus der Zuckergruppe mehr Sauerstoffatome als Kohlenstoffatome, ebensowenig

wie alle anderen Alkohole, und da ferner Carius im Propylphycit nicht vier Atome Wasserstoff ersetzen konnte, so kommt der Verf. zu dem Schlusse, dass die Substanz von Carius sich im Hydratzustande befunden haben müsse, und dass die Formel für dieselbe vielmehr $C_3H_6O_3$ und für die daraus entstandene Säure $C_3H_4O_4$ zu schreiben sei, anstatt $C_3H_6O_4$ und $C_3H_6O_5$.

Die rationelle Formel $CH_2\dot{H},CH\dot{H},C\dot{O}H = C_3H_6O_3$ wird durch die chemischen Eigenschaften des Propylphycits unterstützt. Sie erklärt warum nur zwei Atome Wasserstoff durch Metalle oder Säureradicale ersetzt werden können, und lässt die so veränderliche Natur der Substanz aus der Anwesenheit der Aldehyd-Gruppe ihre natürliche Erklärung finden. Silberoxyd wird mit der grössten Schnelligkeit von dem Propylphycit zu metallischem Silber reducirt, und, wenn man es bei der Darstellung des letzteren anwenden will, so bekommt man keinen Propylphycit, sondern an seiner Stelle eine Substanz von der empirischen Formel $C_3H_6O_4$. Die Eigenschaften dieses Körpers sind nicht weiter untersucht worden, und es ist deshalb nicht zu entscheiden, ob sie mit Glycerinsäure identisch ist, oder ob nicht. Nach der Formel $CH_2\dot{H},CH\dot{H},C\dot{O}H$ ist aber der Propylphycit das erste Aldehyd des Glycerins.

Allylen enthält zwei Atome Wasserstoff weniger als Propylen. Es hat mit dem Acetylen das gemeinsam, dass sein Wasserstoff leicht durch Metalle vertreten werden kann, und da Acetylen CH,CH ist, so schliesst der Verf. auf die Anwesenheit der Gruppe CH auch im Allylen und schreibt dessen Formel CH,C,CH_3. Die Umwandlung von Propylenbromid in Allylen besteht daher in der Entfernung von Wasserstoff und Brom aus den Gruppen $CHBr$ und CH_2Br: $CH_2Br,CHBr,CH_3 - 2\,HBr = CH,C,CH_3$.

An diese Abhandlung schliesst der Verf. eine Tabelle über die von Propylwasserstoff ableitbaren Körper, die viele noch nicht bekannte, nur hypothetisch angenommene enthält. Wir müssen jedoch bezüglich derselben, ebenso wie in Bezug auf viele der Reactionen, durch die der Verf. seine Ansicht zu unterstützen sucht, auf die sehr umfangreiche Originalabhandlung verweisen. (*Journ. of the Chemic Soc. Ser. 2. Vol. IV. p. 256. July 1866*).

Ueber die Bestimmung von Phosphor im Eisen und Stahl,

von John Spiller.

Die bis jetzt zu diesem Zwecke eingeschlagene Methode war die von Fresenius, wonach man das Eisen in Salpetersäure löste, und den grössten Theil des Metalls durch die Einwirkung von schwefliger Säure zu Oxydulsalz reducirte. Nachdem hierauf der Ueberschuss der letzte-

ren durch Kochen verjagt worden war, liess man die Lösung abkühlen, neutralisirte partiell mit Ammoniak und kochte mit essigsaurem Ammoniak, wodurch alle Phosphorsäure in dem Niederschlage des so gebildeten basisch-essigsauren Eisenoxyds concentrirt wird, während der grösste Theil des Eisens als essigsaures Eisenoxydul in Lösung bleibt, und durch Filtration getrennt werden kann. Das Gemenge aus phosphorsaurem und essigsaurem Eisenoxyd auf dem Filter wird nun ausgewaschen, in Salzsäure gelöst und zu der warmen Lösung nach und nach Citronensäure, überschüssiges Ammoniak und Schwefelammonium hinzugegeben, hierbei wird das Eisen gefällt, und kann abfiltrirt werden. In dem Filtrate entfernt man zunächst den Schwefel, durch den es getrübt erscheint, und fällt dann die Phosphorsäure auf gewöhnliche Weise durch Magnesia.

Der Verf. hat nun gefunden, dass man die Behandlung mit Essigsäure vollständig entbehren kann. Um die ganze Phosphorsäure der in der Lösung befindlichen Eisen- oder Stahlprobe an eine verhältnissmässig geringe Menge von Eisenoxyd zu binden, ist es nur nöthig, zu der theilweise reducirten und kalten Lösung so lange wässriges, anderthalbkohlensaures Ammoniak hinzuzufügen, bis der Anfangs rothe Niederschlag eine grünlich-blaue Farbe annimmt, ein Zeichen, dass etwas kohlensaures Eisenoxydul niedergefallen ist. Der sämmtliche Phosphor ist in diesem Niederschlage enthalten. Um sich davon zu überzeugen, braucht man nur dem Filtrate ein paar Tropfen Eisenchlorid hinzuzufügen, wieder mit kohlensaurem Ammoniak zu füllen, und diese Probe gesondert zu untersuchen. Man wird finden, dass weder auf diese Weise noch unter Anwendung des gewöhnlichen Verfahrens mit Essigsäure in der Flüssigkeit eine Spur von Phosphorsäure mehr zu entdecken ist.

Die Temperatur, bei welcher die Fällung mit kohlensaurem Ammoniak vorgenommen wird, darf 21— 24° C. nicht überschreiten, anderenfalls wird man einen Verlust von Phosphor haben. Nachdem man das metallische Eisen in rother Salpetersalzsäure aufgelöst hat, ist es ferner räthlich, in die Flasche einige Stückchen von festem kohlensauren Ammoniak zu bringen, die ein Aufbrausen bewirken und dadurch die salpetrigen Dämpfe austreiben. Der grosse Ueberschuss von Säure sollte nun durch Abdampfen entfernt, und die verdünnte Lösung mit Ammoniak oder mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirt werden, ehe man behufs der Reduction das zweifach-schwefelsaure Ammoniak hinzubringt. Eine besondere Sorgfalt auf das vollkommene Austreiben der schwefligen Säure aus der Flüssigkeit nach der Reduction zu verwenden, ist unnöthig.

Die vollständige Uebereinstimmung der Resultate dieser abgekürzten Methode mit denen der gewöhnlichen Essigsäure-Methode wird durch folgende Analysen des Verf. gezeigt. α giebt die Resultate des abgekürzten und β die des gewöhnlichen Verfahrens bei ein und derselben Eisenprobe an

	α	β	
A	0,034	0,036	Phosphor in Proc.
B	0,048	0,043	
C	0,103	0,108	
D	0,142	—	
	0,148	—	
E	0,150	0,160	

(*Journ. of the chem. Soc. Ser. 2. Vol. 4. p. 148. May 1866.*)

Kleine Mittheilungen.

Ueber Iodkalium, von Payen. Eine in der Kälte gesättigte Lösung von Iodkalium wurde mit 0,005 Essigsäure versetzt und in 2 Theile getheilt. Der eine, mit dem ein verschliessbares Gefäss vollkommen gefüllt wurde, blieb unverändert, während der andere, an der Luft concentrirt, bald die Ausscheidung von Iod erkennen liess. Ein zweiter Versuch wurde in denselben Verhältnissen mit 0,005 Salpetersäure angestellt. Die Lösung wurde zu gleichen Theilen in zwei verschliessbare Gefässe gefüllt, von denen eines dadurch ganz gefüllt wurde, während das andere neben der Lösung noch Luft enthielt. Erhitzte man dann beide in demselben Wasserbade auf 45—50°, so zeigten sich in der der Luft ausgesetzten Lösung Abscheidungen von Iod, während die vor der Luft geschützte Flüssigkeit vollkommen farblos blieb.

Dieselben Resultate ergab auch die Wiederholung der Versuche mit Oxalsäure. Auch in der Kälte zeigen Lösungen von Iodkalium, die mit etwas Säure versetzt sind, Zersetzung sobald sie der Luft ausgesetzt werden, während dieselben Flüssigkeiten vollkommen vor Luft geschützt unverändert bleiben.

Es folgt hieraus, dass wässrige gesättigte Iodkaliumlösungen von Essig-, Salpeter- und Oxalsäure und wahrscheinlich auch von anderen Säuren in Dosen von 0,005 nicht zersetzt werden, wenn der Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffs ausgeschlossen ist. (*Compt. rendus T. 62. p. 254. Février 1866.*)

Hochätzen von Zink auf galvanischem Wege, von Prof. Böttger. Der Verf. hat früher (*Centralbl. 1865. S. 814.*) ein Verfahren zu obigem Zwecke angegeben; jetzt hat er dasselbe in folgender Weise vervollkommnet. Die mit Salzsäure und Sand blank geschmirgelte Zinkplatte wird mit der dort angegebenen Platinchloridlösung beschrieben, dann mit Wasser abgewaschen und in eine Lösung von Kaliumgoldcyanür auf einige Augenblicke gelegt, um die ganze Oberfläche der Platte mit einer dünnen Schicht metallischen Goldes zu bekleiden. Dann legt man die Platte in verdünnte Schwefelsäure (1 Th. Säure von 1,2 spec. Gew. zu 16 Th. Wasser) und reibt von Zeit zu Zeit mit einem kleinen Pinsel die sich abblätternde dünne Goldschicht ab; die mit Platin beschriebenen Stellen bleiben allein sitzen. Um nun diese noch stärker hervortreten zu lassen, verbindet man die Platte mit der positiven Elektrode eines mässig stark erregten Volta'schen Elements, die negative dagegen mit einem gleich grossen dünnen Kupferbleche und stellt beide in eine Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd in einer Entfernung von wenigen Zollen auseinander. Man lässt den Strom so lange fortgehen, bis die gewünschte Höhe der Aetzung erreicht ist. Der Verf. hat es auf solche Weise in der That ermöglicht, hinreichend hochgeätzte Zinkplatten zu erzielen, die den Holzschnitt ersetzen können. Ein völliges Gelingen ist nur dann möglich, wenn völlig bleifreie Zinkplatten zu Gebote stehen.

(*Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 98. S. 31.*)

Ueber die Neutralisation der sauren Silberbäder der Photographen, von Dr. Hermann Vogel. Schon seit Jahren ist das Neutralisiren saurer Silberbäder mit Kreide üblich und wird dasselbe immer wieder empfohlen. Man scheint es als eine ausgemachte Sache anzunehmen, dass die Kreide in allen Fällen die Säure abstumpfe und keine nachtheilige Wirkung auf die Silberbäder ausübe. Beides ist ein Irrthum. Als der Verf. einige frische, zu stark gesäuerte Bäder mit Kreide neutralisiren wollte, fiel ihm auf, dass aus denselben sich Iodsilber nieder-

schlug, obgleich er wusste, dass sie keineswegs mit letsterem gesättigt waren. Er schöpfte Verdacht, dass dieser Iodsilber-Niederschlag von einem Aermerwerden der Bäder an Höllenstein herrühren könne, veranlasst durch die Kreide. (Bekannt ist ja, dass silberarme Bäder weniger Iodsilber lösen, als silberreiche.)

Um den Punkt genauer zu prüfen, nahm er eine Silberlösung, und bestimmte genau ihren Gehalt mit seinem Silberprober; er betrug 8,6 p. c.; dann schüttelte er das Ganze (ungefähr 40 Kubikcent.) mit 1,1 Grm. geschabter Kreide und liess 24 Stunden stehen. Nachher probirte er die Lösung wieder auf ihren Silbergehalt; derselbe betrug jetzt nur noch 2,1 p. c. Demnach sieht man, wie durch den Zusatz von Kreide 6,5 p. c. Silbersalz ausgefällt wurden. Der Versuch wurde wiederholt und eine 5procentige Silberlösung 10 Minuten mit Kreidepulver geschüttelt. Der Silbergehalt derselben sank auf 0,7 p. c. Kohlensaurer Baryt wirkt ebenso. Wenn man Kreide nur in kleinen Quantitäten zusetzt, so ist der Verlust nicht so bedeutend, dennoch fragt es sich, ob man durch Schütteln mit Kreide den Hauptzweck: Neutralisation des Bades erreicht.

Ist das Bad essigsauer, so ist dies vielleicht der Fall, obgleich Essigsäure von der Kreide nur langsam neutralisirt wird, nicht aber, wenn das Bad freie Salpetersäure enthält; dann bildet sich nämlich salpetersaurer Kalk und dieser reagirt keineswegs neutral, wie Viele denken mögen, sondern sauer, selbst dann, wenn er mit Kreideüberschuss gekocht worden ist. Eine vollständige Neutralisation des Bades ist in diesem Falle also unmöglich, wie Verf. selbst bei seinem Bade erfuhr. Man erreicht das Neutralisiren der Silberbäder daher viel besser durch Anwendung von kohlensaurem Natron. Man nehme davon eine Lösung 1 : 10, setze davon einige Tropfen zu dem zu neutralisirenden Bade, bis ein beim Schütteln bleibender schwacher Niederschlag entsteht, und filtrire. *(Berliner photog. Mittheilungen, 1866. No. 24.)*

Untersuchungen über die Frage: Existirt die Norerde oder nicht? von R. Hermann. Nach Svanberg's Untersuchungen sollte die Zirkonerde keine einfache Erde sein, sondern aus einem Gemenge von wenigstens zwei verschiedenen Substanzen bestehen, deren eine er Norerde nannte. *(Centralbl. 1845. S. 640.)* Spätere Untersuchungen anderer Chemiker haben über die Existenz dieser Erde einige Zweifel gelassen und deshalb hat der Verf. diesen Gegenstand von Neuem aufgenommen und ist zu folgenden Resultaten gekommen.

1. Das spec. Gew. der ächten Zirkone schwankt nur in den engen Grenzen von 4,488 und 4,707. Die angeblichen Zirkone von Marinpol mit dem spec. Gew. von 4,06—4,25 sind keine Zirkone, sondern Auerbachit. Andere Zirkone mit sehr niedrigem spec Gew. sind pyrisch und erhöhen ihr spec. Gew. beim Glühen. 2. Reine Zirkonerde hat ein spec. Gew. von 5,45. Zirkonerde mit einem niedrigeren spec. Gew. ist nicht rein, sondern entweder durch basisches Salz oder durch Thonerde verunreinigt. 3. Durch fractionirte Fällung von salzsaurer Zirkonerde aus Zirkonen vom Ilmengebirge mit oxalsaurem Ammoniumoxyd lässt sich dieselbe nicht in Erden zerlegen, deren Atom-Gewicht zwischen 316 und 440 schwankt. Sowohl die durch abgepasste Mengen von oxalsaurem Ammoniumoxyd gefällte, als auch die dabei gelöst bleibende Erde hat ein Atom-Gew., das nur sehr wenig von der Zahl 380 abweicht. Nur wenn die Zirkonerde stark mit Thonerde verunreinigt ist, hat die bei diesen Fällungen gelöst bleibende Erde ein niedrigeres Atom-Gewicht.

Da Berlin ein ganz gleiches Resultat auch mit Zirkonerde erhielt, die aus Katapleiit und Zirkonen von Fredrikswärn und Expailly abgeschieden worden war, so kann man wohl mit Sicherheit annehmen, dass Svanberg's Norerde gar nicht existirt.

(Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 97. S. 321.)

Ueber Anilinschwarz, von Lauth. Zum Drucken mit Anilinschwarz hat Paraf (s. diesen Jahrg. S. 44) ein Verfahren angegeben, bei dem er Kieselflussäure, chlorsaures Kali und Anilinsalz ohne ein Metallsalz anwendet. Der Verf. hat nun gefunden, dass, wenn man diese Farbe in Porzellangefässen bereitet und auch ohne Verwendung von Metall auf das Zeug aufträgt, man kein Schwarz, sondern nur ein mattes Graublau erhält. Druckt man jedoch mit einer Metallplatte, oder bereitet man die Farbe, wie dies gewöhnlich zu geschehen pflegt, in kupfernen Gefässen, so erhält man ein schönes Schwarz. Die Berührung der Paraf'schen Farbe mit metallischem Kupfer reicht also hin, um erstere zur Erzeugung von Anilinschwarz geeignet zu

machen. Es rührt dies daher, dass, wie der Verf. sich überzeugte, diese Farbe das Kupfer mit grosser Leichtigkeit, beinahe augenblicklich, auflöst.

Die Menge des Kupfers die nöthig ist, um der Paraf'schen Farbe die Eigenschaft schwarz zu färben zu geben, ist übrigens höchst gering, und lässt sich weder durch Schwefelammonium noch durch Ferrocyankalium entdecken. Dennoch ist die Menge Kupfer, so gering sie auch sein mag, unbedingt nothwendig, aber auch hinreichend, um Schwarz zu entwickeln. In der Asche von Stoffen, die mit Paraf'schem Schwarz bedruckt waren, hat der Verf. übrigens Kupfer in ziemlicher Menge nachweisen können.

(Bull. de la Soc. Chim. Février 1866. p. 90.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

ANZEIGER.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Für chemische Fabriken.

Steinsärge in jeder Dimension für Säuren bei **Carl Wentzler** in Landstuhl (bair. Pfalz).

Wegen fortwährender Kränklichkeit beabsichtige ich meine sehr rentable Apotheke, die an Nebengeschäften die gleiche Summe des Medicinal-Umsatzes einträgt, mit 3500 Thlr. Anzahlung sofort zu verkaufen.

Buttelstedt (Weimar), 2. Septbr. 1866.

G. W. Herling, Apotheker.

Anzeige über Apothekeneinrichtungen.

Um den Herren Pharmaceuten der Zollvereinsstaaten, welche Apotheken neu einrichten oder schon bestehende renoviren wollen, den Bezug von hier aus (bis zum Anschluss) zu erleichtern, bin ich bereit, bei vollständigen Einrichtungen in Glas-, Porcellan- und Holzgefässen die Versteuerung selbst zu übernehmen, und zwar gegen Vergütung von 2 Ngr. = 10 Kr. ö. W. per Stück Glasgefäss; $2^1/_2$ Ngr. = $12^1/_2$ Kr. ö. W. per Stück Porcellanbüchse und $^1/_4$ Ngr. = $1^1/_2$ Kr. ö. W. per Stück Holzbüchse, der nebst frachtfreien Lieferung zu Wasser nach: Altona, Berlin, Dessau, Dresden, Hamburg, Harburg, Kiel, Lauenburg, Leipzig, Lübeck, Lüneburg, Magdeburg, Riesa, Schwerin, Stettin, Torgau, Wismar, Wittenberge.

Hiernach kann sich ein Jeder der P. P. Herren Apotheker eine sichere Berechnung machen und versichert sein, nicht nur eine durchaus gleichförmige und correcte Schrift auf allen Standgefässen zu finden, sondern man wird auch gegen andere Bezugsquellen bei Glas- wenigstens ein Drittheil, bei Porcellan- und Holzbüchsen ein Fünftheil an Anschaffungskosten ersparen.

Der Ruf, den das böhmische bleifreie Glas besitzt, und die bedeutende Erweiterung meines, von meinem Vater unter der Firma **Wenzel Batka** zuerst in's Leben gerufenen Apothekeneinrichtungsgeschäfte, gewähren mir die Beruhigung, in Bezug der Billigkeit, geschmackvollen Ausstattung, Solidität und Einfachheit, sowie der schnellen Ausführung jeder billigen Anforderung gerecht werden zu können. Vollständige Prospecte über Apothekeneinrichtungen und chemische Geräthschaften werden auf Verlangen gratis per Kreuzband versendet.

Franz Batka in Prag, Böhmen.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrganges ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 47. Neue Folge. 11. Jahrg. 22. September 1866.

Inhalt. Ueber die Isobuttersäure und den Pseudo-Propyl-Aethyl-Aether, von W. Morkownikoff. — Ueber das Turpethin, von W. Spirgatis. — Ueber die Darstellung von Sauerstoff aus Chlorkalk, von F. Stolba. — Ueber das Silicium im Roheisen, von Phipson. — Untersuchungen über das Wachs, von Liès-Bodard. — Untersuchung über die Functionen der Blätter, von Corenwinder. — Verfahren, auf chemischem Wege matte Gravirungen auf Glas zu erzeugen, von Tessié du Mothay und Ch. R. Maréchal.

Ueber die Isobuttersäure und den Pseudo-Propyl-Aethyl-Aether,

von W. Morkownikoff.

Der zuerst von Berthelot aus Propylen (*Centrlbl. 1855. S. 110*), später aus Aceton (*Centralbl. 1862. S. 761*) dargestellte Propylalkohol unterscheidet sich von dem wahren Homologon des Aethylalkohols durch zwei Grundeigenschaften. Einerseits nämlich liefert derselbe bei der Oxydation keine entsprechende Säure (vergl. *Centralbl. 1864. S. 273*), andererseits zeichnen seine Halogenverbindungen sich dadurch aus, dass bei allen ihren doppelten Zersetzungen ein nicht unbeträchtlicher Theil sich in Propylen und Wasserstoffsäure spaltet (*Centralbl. 1864. S. 17*). Durch diese Eigenschaften reihen dieselben sich den sogenannten Halogenhydraten des Butylens, Amylens und Hexylens an.

Von der Isomerie des Pseudoiodpropyls und der chemischen Structur der Säuren der Reihe $\left.\begin{matrix}\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}\\ \text{H}\end{matrix}\text{O}\right\}$ ausgehend, konnte man schon schliessen, dass das Radical Pseudopropyl in Verbindung mit $(\text{CO}''\text{OH})'$ eine Säure geben würde, die nur mit dem wahren Homologon der Essigsäure (Buttersäure) isomer sein werde, und die schon im Voraus von Kolbe Isobuttersäure genannt worden ist. Zudemselben Schlusse gelangt man auch durch die Betrachtung der verschiedenen Butylalkohole. Die Formeln, welche die verschiedene Verbindungsweise der die ge-

nannten Alkohole constituirenden elementaren Atome ausdrücken, lassen uns schliessen, dass nur vier solcher Alkohole existiren können, nämlich:

I. $\mathrm{C''H_2(CH_2CH_2CH_3)'}\left.\begin{matrix}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$ Butylalkohol der Gährung (Propyl-Carbinol)

II. $\mathrm{C'''HCH_3(CH_2CH_3)'}\left.\begin{matrix}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$ Alkohol aus Erythrit von DE LUYNES (*Centralbl. 1863. S. 691*) (Methyl-Aethyl-Carbinol.)

III. $\mathrm{C^{IV}CH_3CH_3CH_3}\left.\begin{matrix}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$ Trimethylirter Methylalkohol von BUTLEROW. (Trimethyl-Carbinol).

IV. $\mathrm{C''H_2(CHCH_3CH_3)'}\left.\begin{matrix}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$ unbekannt (Pseudopropyl-Carbinol).

Von diesen vieren können nur der erste und letzte die entsprechenden Säuren liefern. Man nimmt gewöhnlich zwischen der Gährungsbuttersäure und der Buttersäure aus Fetten, die mit der ersten identisch zu sein scheint, einerseits und dem Gährungsbutylalkohol andererseits dieselbe Beziehung an, wie zwischen der Essigsäure und dem Aethylalkohol. Eine solche Anschauungsweise hatte eine gewisse Wahrscheinlichkeit für sich, so lange die Isomerie der Alkohole unbekannt war. Diese Beziehung der Gährungsbuttersäure zu dem Gährungsbutylalkohol ergiebt sich aus der Thatsache, dass dieser Alkohol mit schmelzendem Kali Buttersäure giebt. Die auf diese Weise dargestellte Säure ist aber noch sehr wenig untersucht, und es ist noch nicht bewiesen, dass die beiden Säuren identisch sind. Es wäre auch möglich, dass die Isobuttersäure mit der Gährungsbuttersäure identisch wäre.

ERLENMEYER, der die Isobuttersäure dargestellt und ihren Aethyläther näher untersucht hat, hat dieselbe mit der Gährungsbuttersäure für identisch und von der Buttersäure von CHEVREUL (aus der Butter) für verschieden erklärt. Des Verf.'s Untersuchungen zeigen jedoch mit Gewissheit, dass Gährungsbuttersäure und Isobuttersäure isomer sind.

Darstellung der Isobuttersäure. Der Verf. erhitzte Pseudoiodpropyl, aus Acetonalkohol dargestellt, in alkoholischer Lösung mit einer äquivalenten Menge Cyankalium. Es bildete sich hierbei Cyankalium und die Flüssigkeit bekam einen eigenthümlich unangenehmen Geruch. Die abdestillirte Flüssigkeit wurde mit Aetzkali in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler gekocht. Es entwickelte sich dabei Ammoniak. Nach mehrstündigem Erhitzen wurde die ganze Lösung zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Das wässrige Destillat roch nach Buttersäure, bei dem Neutralisiren mit Bleioxyd gab es eine weisse Salzmasse. Diese löste sich in Wasser mit rotirender Bewegung. Mit Mineralsäuren benetzt, entwickelte sie einen starken Buttersäuregeruch. Die kleine Quantität Pseudopropyliodür, die zu der Reaction genommen war, erlaubte jedoch nicht die weiteren Untersuchungen dieser Säure zu verfolgen, und da die Darstellung genügender Mengen des Pseudoiodpropyls nach FRIEDEL's Methode mit Schwierigkeiten verbunden ist, so war der Verf. gezwungen, eine andere Methode zu suchen. Eine solche weit bequemere bietet sich dar aus den Beobachtungen von ERLENMEYER (*Centralbl. 1864.*

S. 17) und von SIMPSON (*Centralbl. 1864. S. 545*), dass Glycerin, mit Iodwasserstoffsäure erhitzt, Iodallyl giebt, dass dieses aber allmälig verschwindet und Iodpropyl an dessen Stelle tritt. Dieses Propyliodür giebt nach ERLENMEYER einen Alkohol, dessen Eigenschaften mit denjenigen des Propylalkohols von BERTHELOT übereinstimmen, und ferner hat sich der Verf. selbst überzeugt, dass das Propyliodür, nach SIMPSON's Methode dargestellt, gleichfalls bei entsprechender Behandlung einen Alkohol giebt, dessen Oxydationsproducte aus Aceton, Essigsäure und Kohlensäure bestehen. Das nach diesen Methoden dargestellte Iodpropyl ist demnach identisch mit dem aus Acetonalkohol erhaltenen.

Zur Darstellung des Iodpseudopropyls giebt der Verf. daher folgende Vorschriften: Man giebt in eine Retorte 300 Grm Iod, 200 Grm. Glycerin von 1,25 spec. Gew. mit gleichem Volumen Wasser verdünnt und setzt dann nach und nach 55 Grm. gewöhnlichen Phosphor hinzu. Jedes Stück Phosphor reagirt im Anfang sehr stark und bisweilen mit Feuererscheinung. Wenn auf diese Weise ungefähr ein Drittel des ganzen Phosphors bei häufigem Schütteln der Flüssigkeit eingetragen worden ist, geht alles Iod in Lösung über und der Rest des Phosphors kann in grösseren Portionen zugesetzt werden. Die Flüssigkeit erwärmt sich so sehr bei der Reaction, dass ein durch Iod gefärbtes Gemenge von Iodpseudopropyl und Iodallyl in die abgekühlte Vorlage übergeht. Zuletzt muss man das rückständige Gemisch so lange erhitzen, als noch eine ölige Flüssigkeit überdestillirt. Man giebt die sämmtlichen Destillate in die Retorte zurück und destillirt von Neuem. Dabei sammelt sich das Iodpseudopropyl in der Vorlage als ganz farbloses Oel, welches, wenn die Reaction gut ausgeführt ist, nur sehr wenig Iodallyl enthält. Mit Wasser und verdünnter Sodalösung gewaschen, geht fast die ganze Menge des derart dargestellten Iodpseudopropyls bei 89° über. Um dasselbe von den letzten Spuren von Iodallyl zu befreien, sättigt man es mit Iodwasserstoff und lässt es über Nacht stehen.

Um das Iodür in Pseudopropylcyanür überzuführen, erhitzt man am besten eine grössere als die äquivalente Menge reinen Cyankaliums mit dem Iodür, welches mit seinem zweifachen Volumen gewöhnlichen Alkohols verdünnt ist, bei 100° 6—8 Stunden lang in zugeschmolzenen Röhren. Die Flüssigkeit nimmt dann eine braune Farbe an und beim Oeffnen des Rohres entweicht ein brennbares Gas (Propylen). Beim Destilliren fängt die Flüssigkeit unter 60° zu sieden an, der grösste Theil destillirt zwischen 60 und 90° und nur ein kleiner Theil über 90°. Bei wiederholter Destillation werden die bis 65° übergegangenen Portionen besonders aufgefangen. Der höher siedende Theil besteht meistentheils aus Alkohol und Pseudopropylcyanür, welchem noch Propyläther, Blausäure und unzersetztes Iodür beigemengt sind. Der Versuch, aus diesem Theile des Destillates reines Cyanür zu erhalten, ist bis jetzt noch nicht gelungen. Ebensowenig gelang es, ein reines Präparat durch die Reaction mit Silbercyanid darzustellen. Erhitzt man äquivalente Mengen Cyansilber und Iodpseudopropyl im Wasserbade, so entwickelt sich Propylen und Blausäure in reichlicher Menge,

und der Inhalt des Kolbens schmilzt zu einer zähen Masse, die einen höchst unangenehmen Geruch hat und beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Die Reaction verläuft, wie es scheint, in derselben Richtung, wenn man sie in zugeschmolzener Röhre mit Alkohol anstellt. Der Unterschied ist nur der, dass sich das krystallinische Product in strohgelben Blättern ausscheidet, letzteres ist wahrscheinlich eine Verbindung des Cyanpseudopropyls mit Iodsilber, welche der von Hesse aus Cyanmethyl mit Zinnchlorid erhaltenen analog ist. Die Reaction geht also wahrscheinlich nach der Gleichung $2CyAg + 2C_3H_7I = C_3H_7CyAgI + AgI + C_3H_6 + HCy$ vor sich. Bei einer vergleichenden Reaction mit Iodäthyl bildete sich auch ein krystallinischer Körper ohne gleichzeitige Gasentwickelung.

Der Antheil, welcher beim Destilliren der alkoholischen Flüssigkeit, die bei der Reaction mit Cyankalium entsteht, über 65° übergeht, wurde mit überschüssigem Aetzkali in einem Kolben mit Kühler etwas gekocht, um das vorhandene Iodür zu zerstören, und dann in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbade weiter erhitzt. Nach einigen Stunden ist die Reaction vollendet und die Flüssigkeit riecht stark nach Ammoniak. Man sättigt sie alsdann mit Kohlensäure und filtrirt vom ausgeschiedenen kohlensauren Kali ab. Dem bis zur Trockne eingedampften Filtrate fügt man etwas Wasser hinzu und dampft es wieder ein. Diese Operation muss zwei bis drei mal wiederholt werden, damit das trockne Salz keinen Alkohol enthalte. Ausser dem Kalisalze der gebildeten Säure enthält die Salzmasse noch Iod- und Cyankalium. Beim Zusatze von verdünnter Schwefelsäure scheidet sich Isobuttersäure ab, die man, um das Iod zu entfernen, mit Quecksilber schüttelt. Bei der Destillation der farblosen, wässrigen Säure geht zuerst wasserhaltige Säure über, das Thermometer steigt allmälig bis 151° und der bei dieser Temperatur übergegangene Theil ist fast reine wasserfreie Säure. Das wässrige Destillat scheidet beim Sättigen mit trocknem schwefelsauren Natron wieder eine concentrirte Säure ab, die man einer neuen Destillation unterwirft. Nach einigen fractionirten Destillationen erhielt der Verf. eine wasserfreie Säure von constantem Siedepunkte.

Diese Darstellungsweise der Isobuttersäure ist mit einigen Umständlichkeiten verbunden, weil das beim Schütteln mit Quecksilber gebildete Quecksilberiodid in der reinen Säure zum Theil löslich und bei kleineren Quantitäten derselben nur schwer durch Destillation zu entfernen ist. Um diese Schwierigkeit zu beseitigen, verwandelt man am besten das Kalisalz durch Destillation mit Alkohol und Schwefelsäure in Isobuttersäure-Aethyläther, welcher leicht durch Schütteln mit verdünnter Kalilauge von Iod und Blausäure gereinigt werden kann. Durch Verseifung und Zersetzung mit Schwefelsäure erhält man eine reine wässrige Isobuttersäure.

Dieselbe ist eine wasserhelle, farblose und leicht bewegliche Flüssigkeit von der Buttersäure ähnlichem, aber weniger unangenehmen Geruche. Sie mischt sich nicht, wie die Gährungsbuttersäure, in allen Verhältnissen mit Wasser und erfordert bei gewöhnlicher Temperatur

zu ihrer Lösung ungefähr drei Theile. Beim Erhitzen ist sie viel löslicher, der durch Erhitzen gelöste Theil scheidet sich aber beim Erkalten wieder ab. Bei der Destillation der wasserhaltigen Säure geht zuerst die schwache Säure über, wenn sie aber noch verdünnter ist, so destillirt zuerst viel concentrirtere Säure und der letzte Theil des Destillats ist ganz säurefrei. Diese Eigenschaften theilen auch die Lösungen der gewöhnlichen Buttersäure. Die Isobuttersäure siedet nach dem Verf. bei 153°5—154°5 (corrigirt). Der Siedepunkt der Buttersäure ist nach PELOUZE und GÈLIS bei 164°, nach KOPP bei 157° (bei 760 M. M.), nach FAVRE und SILBERMANN bei 164°, nach PIERRE bei 163° (bei 750 M. M.). Das spec. Gew. der Isobuttersäure ist 0,9598 bei 0° 0,9208 bei 50°, 0,8965 bei 100°, das der Buttersäure nach PELOUZE und GÉLIS 0,963 bei 15°, nach KOPP 0,9886 bei 0°, nach PIERRE 0,9817 bei 0° nach DELFFS 0,973 bei 7°. Der Ausdehnungscoëfficient der Isobuttersäure für 50° ist 1,0546, für 100° 1,1166. Der Ausdehnungscoëfficient der Buttersäure für dieselben Temperaturen nach KOPP 1,0543 und 1,1156. Die Analysen der Isobuttersäure ergaben 54,62—54,18—54,37 C, 9,37—9,10—9,39 H; ber. nach $C_4H_8O_2$: 54,54 C, 9,09 H.

Die Salze der Isobuttersäure stellt man am besten durch Auflösen der Base oder der kohlensauren Salze in der freien Säure dar. Die bis jetzt untersuchten sind alle mehr oder weniger in Wasser und viele auch in Alkohol löslich. Zum Vergleich hat der Verf. viele Salze der Gährungsbuttersäure wieder dargestellt, sobald bei demselben verschiedene Beobachter verschiedene Angaben gemacht hatten. Die dazu verwendete Säure war durch Gährung aus Zucker dargestellt. Hierbei entstehen neben Buttersäure nicht blos, wie PELOUZE und GÉLIS angeben, noch Essigsäure, sondern auch noch höhere Homologe der Buttersäure. Bei Destillation der wasserhaltigen Säure steigt das Thermometer zuletzt bis über 175° und die dabei übergegangenen Theile sind nur theilweise in Wasser löslich. Der Verf. wendete stets eine Säure an, die bei einigen fractionirten Destillationen nicht höher als bei 156° siedete.

Isobuttersaures Kali ist ein weisses, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliches Salz. Beim Abdampfen der Lösung bleibt es als blumenkohlartige Masse zurück, welche mit Begierde Feuchtigkeit anzieht und an der Luft zerfliesst. — Das *Natronsalz* ist dem Kalisalze ähnlich, zeigt aber eine krystallinische Structur. — Das *Kalksalz* ist in Wasser, besonders in warmem leicht löslich. Eine kochend gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei mikroskopischer Nadeln. Eine nicht ganz gesättigte Lösung scheidet bei langsamer Abkühlung lange nadelförmige Prismen ab, die an der Luft sehr leicht verwittern. Die Bestimmung des Krystallwassers ergab Zahlen, die der Formel $2(C_4H_7O_2)Ca + 5H_2O$ entsprechen (gef. 28,12—28,31 p. c. H_2O; ber. 29,60). Beim langsamen Krystallisiren aus kalter Lösung bilden sich vierseitige monoklinometrische Prismen + P.—P. (∞ P ∞). ∞ P ∞. Sie bleiben an der Luft unverändert.

Der buttersaure Kalk verhält sich in den Lösungen ganz umgekehrt. Eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung scheidet

bekanntlich beim Erhitzen fast alles Salz in glänzenden Blättchen ab. Die dabei entstandenen Krystalle sollen nach Pelouze und Gélis durchsichtige Prismen sein, die sehr leicht ihr Wasser verlieren. Der Verf. hat aber nur schuppige Krystalle erhalten, die unter dem Mikroskope betrachtet, den bei freiwilligem Abdampfen gebildeten ähnlich erscheinen. In diesem letzten Falle bilden sich durchsichtige, dünne, rechtwinklig prismatische Blättchen, welche kein Krystallwasser enthalten.

Das *Barytsalz* ist sehr leicht in Wasser löslich. Aus einer concentrirten Lösung über Schwefelsäure bilden sich kleine prismatische Krystalle. Es ist auch in Alkohol leicht löslich. Aus heiss gesättigten Lösungen krystallisiren triklinometrische Krystalle, die leicht verwittern. Gefunden wurden 43,30 und 43,48 p. c. Barium. $(C_4H_7O_2)_2Ba$ enthält 44,05 p. c. Barium. — Das *Magnesiasalz* ist gleichfalls sehr leicht löslich, und bildet weisse glänzende Blättchen. Beim Abdampfen und Trocknen verliert das Salz einen Theil seiner Säure (gef. 12,29 p. c. Mg; ber. nach $2(C_4H_7O_2)Mg$ 12,12 p. c. Mg). — Das *Bleisalz* bildet sich beim Zusammenbringen der heiss gesättigten Lösung essigsauren Bleioxyds mit concentrirtem Kalisalze, oder besser durch Auflösen von Bleioxydhydrat in kochender wässriger Säure. Prismatische Krystalle die sich bei 16° in 11 Thln. Wasser lösen und dann in schönen rhombischen Tafeln krystallisiren, die kein Krystallwasser enthalten. In kochendem Wasser schmilzt es zuerst zu einem klaren Oele. Das Bleisalz der Gährungsbuttersäure scheidet sich aus heissen Lösungen in Gestalt öliger Tropfen aus, die Wochen lang in diesem Zustande verharren. — Das *Kupfersalz* ist ein blaugrüner Niederschlag, der beim Vermischen einer nicht zu verdünnten Kupfersalzlösung mit isobuttersaurem Kali entsteht. In Wasser etwas, in Alkohol leicht löslich. Es krystallisirt in dunkelgrünen Prismen.

Isobuttersaures Quecksilberoxyd. Man löst Quecksilberoxyd in heisser verdünnter Säure. Beim Abdampfen im Wasserbade setzt sich ein rothgelbes, unlösliches, krystallinisches Pulver ab, welches ein Gemenge von basischem Oxyd- und Oxydulsalz ist. Bei weiterem Abdampfen über Schwefelsäure bilden sich kugelförmige Gruppen, die aus Krystallnadeln bestehen. Es scheidet sich dabei noch ein weisses, pulvriges, basisches Salz ab. — Das Oxydulsalz bildet sich beim Eingiessen der Lösung irgend eines löslichen Salzes der Isobuttersäure in neutrales salpetersaures Quecksilberoxydul als weisser, krystallinischer Niederschlag, der durch Schütteln grau, durch Kochen mit Wasser schwarz wird und zum Theil in Lösung geht, aus welcher verfilzte weisse Nadeln krystallisiren. Mit Wasser benetzt, gehen sie plötzlich in basisches gelbes Salz über, ohne ihre ursprüngliche Krystallform zu verlieren. Das buttersaure Salz unterscheidet sich dadurch, dass der Niederschlag in kochendem Wasser leicht löslich ist und dabei nur schwach grau wird. Die aus einer heissen Lösung gebildeten moosartigen Krystalle verändern sich nicht so leicht mit Wasser.

Das *isobuttersaure Silberoxyd* fällt als weisser krystallinischer Niederschlag, wenn man eine hinreichend concentrirte Lösung von salpe-

tersaurem Silber mit isobuttersaurem Kali versetzt. Es ist nur wenig in kaltem Wasser löslich und krystallisirt daraus in kleinen Prismen. Aus heiss gesättigten Lösungen krystallisiren schöne glänzende Blättchen, die unter dem Mikroskope als sehr flache rechtwinklige Tafeln erscheinen. Gefunden wurden 56,09 und 55,77 p. c. Ag, die Formel $C_4H_7AgO_2$ erfordert 55,38 p. c. Ag. Die Differenz in den gefundenen Werthen rührt daher, dass der Verf. das Salz wegen Mangels an Material nicht durch Umkrystallisiren reinigen konnte. Das buttersaure Silber scheidet sich nicht, wie PELOUZE und GÉLIS angeben, in Schuppen, sondern in mikroskopischen Prismen aus. Dieselbe Form hat auch das aus heisser Lösung umkrystallisirte Salz. Bei freiwilligem Verdunsten krystallisirt es in Dendriten.

Den *isobuttersauren Aethyläther* stellt man durch Destillation von isobuttersaurem Kali mit Weingeist und Schwefelsäure dar. Er ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit. Sein Geruch ist viel angenehmer und reiner als der des aus Buttersäure dargestellten. Er siedet bei 110° (uncorrigirt) und hat bei 0° 0,8893 spec. Gew. In Wasser ist er sehr wenig, in Alkohol in allen Verhältnissen löslich. Gefunden 60,23 p. c. C und 10,46 p. c. H. $C_6H_{12}O_2$ verlangt 60,00 p. c. C. und 10,0 p. c. H.

Diese Thatsachen lassen es nicht zweifelhaft erscheinen, dass die Isobuttersäure und die Gährungsbuttersäure isomer sind. Es ist dies ein erstes Beispiel von Isomerie in der Reihe der fetten Säuren. Die Säure, welche FRANKLAND und DUPPA durch Einwirkung von Iodmethyl auf Dinatriumessigsäureäther darstellten, scheint nichts Anderes als Isobuttersäure zu sein, wie die angeführten Formeln deutlich zeigen.

$$\left.\begin{matrix}COCHNa\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + 2CH_3I = \left.\begin{matrix}COCHCH_3CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + 2NaI$$

In näherer Beziehung steht die Isobuttersäure zu der von den genannten Chemikern dargestellten Dimethyloxalsäure. Es besteht nämlich hier dieselbe Beziehung wie zwischen Essigsäure und Glykolsäure

$$\left.\begin{matrix}COCH_3\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}COCH_2(OH)\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}COCH(CH_3)_2\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}COC(OH)(CH_3)_2\\H\end{matrix}\right\}O$$

Essigsäure — Glykolsäure — Isobuttersäure — Dimethyloxalsäure.

Ausserdem ist für die Isobuttersäure noch die Existenz einer anderen zweiatomigen Säure von der Zusammensetzung $COCHCH_3CH_2\left.\begin{matrix}(OH)\\H\end{matrix}\right\}O$ theoretisch möglich. Vielleicht gehört diese letzte Formel der Acetonsäure an, die von STÄDELER aus Aceton und Blausäure dargestellt wurde, vorausgesetzt, dass diese nicht mit der Dimethyloxalsäure identisch ist.

Pseudopropyl-Aethyl-Aether. Derselbe entsteht bei der Reaction des Pseudoiodpropyls auf Cyankalium in alkoholischer Lösung als Nebenproduct. Der erste Theil des Destillats des rohen Cyanpseudopropyls, der bis 65° übergeht, besteht aus Cyanwasserstoff, Iodpseudopro-

pyl, Alkohol, etwas Cyanpseudopropyl und einer Flüssigkeit, welche durch Verdünnung mit Wasser als eine leicht oben schwimmende Schicht ausgeschieden wird. Man erwärmt dieselbe einige Zeit mit Aetzkali in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler, destillirt die Flüssigkeit ab und schüttelt dann mit verdünnter Salzsäure, um sie von dem unangenehmen Geruche zu befreien. Nach Waschen mit verdünnter Sodalösung und Wasser lässt man sie über Chlorcalcium stehen. Mit metallischem Natrium getrockneter Aether hat den constanten Siedepunkt 54—55 °.

Die Analyse ergab die Formel des Propyl-Aethyl-Aethers $C_5H_{12}O$ (gef. 67,88 C, 13,77 H; ber. 68,18 C, 13,64 H). Derselbe bildete sich durch Einwirkung des Iodpseudopropyls auf den bei der Reaction als Lösungsmittel vorhandenen Alkohol, wie folgende Gleichung zeigt: $C_2H_6O + C_3H_7I = C_2H_5OC_3H_7 + HI$. Die entstehende Iodwasserstoffsäure wirkt auf Cyankalium zersetzend, dessen Gegenwart die Bildung des Aethers befördert und nicht erlaubt, dass Iodäthyl entstehe. Der Pseudopropyl-Aethyl-Aether bildet sich desto leichter, je concentrirter der für die Reaction genommene Alkohol ist. Die grösste Menge erhielt der Verf. einmal mit absolutem Alkohol. Dieser Aether ist eine leichte farblose Flüssigkeit von 0,7447 spec. Gew. bei 0°. Sein Geruch erinnert an den des Aethyläthers. Starke Salpetersäure wirkt auf ihn ohne Erhitzung sehr energisch ein. Eben so stark wirkt auch das Brom und bildet eine in Wasser untersinkende Flüssigkeit. (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 138. Hft. 3. S. 361. Juni 1866.*)

Ueber das Turpethin,

von H. Spirgatis.

In einer vorläufigen Mittheilung hat der Verf. früher (*Centralbl. 1864. S. 763*) über ein Harz und mehrere von dessen Abkömmlingen berichtet, das er aus der Wurzel von *Ipomoea Turpethum* dargestellt und *Turpethin* genannt hat. Seine jetzt vorliegende Arbeit hat den Zweck, die früheren Resultate zu vervollständigen und zu ergänzen.

Die Methode, die der Verf. jetzt zur Darstellung des Turpenthins eingeschlagen hat, findet sich schon in der früheren oben citirten Arbeit im Wesentlichen beschrieben, auf die wir deshalb, um Wiederholungen zu vermeiden, verweisen müssen. Die Ausbeute betrug 3 bis 4 p. c. an rohem Harz und über 2 p. c. an reinem. Die Farbe des letzteren ist bräunlich gelb und sie lässt sich weder durch die bekannte Behandlung mit Bleizuckerlösung, Ammoniak und Schwefelwasserstoff noch durch andere für diesen Zweck empfohlene Mittel weiter verändern. Ebenso wie in Aether ist das Turpethin unlöslich in Chlorform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl und Steinöl lösen nur Spuren davon. Bei 100° wird es wasserfrei und verliert in diesem Zustande bis 120 erhitzt nur unbedeutend an Gewicht. Ueber 120° zersetzt es sich unter Ausstossung eines caramelähnlichen Geruchs, Bräunung und

endlicher Verkohlung. (Vergl. wegen der übrigen Eigenschaften den oben citirten Artikel.)

Auch die Spaltung des Turpethins beim Kochen mit Mineralsäuren hat der Verf. schon früher in der erwähnten vorläufigen Mittheilung im Allgemeinen beschrieben. Die Lösung des Turpethins in concentrirter Schwefelsäure ist wie die von Convolvulin, Jalapin und Scammonin schön roth gefärbt, wird beim Vermischen mit Wasser Anfangs noch höher roth, dann aber braun und endlich schwarz, während das Spaltungsproduct die *Turpetholsäure* sich in Form eines ölartigen braunen Körpers auf der Oberfläche der Flüssigkeit ausscheidet, die mit Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd erwärmt die bekannte Zuckerreaction zeigt. Die Lösung in Salzsäure ist farblos, die in Salpetersäure schwach gelblich. Beide lassen sich ohne Trübung mit beliebigen Mengen von Wasser mischen und liefern bei längerem Stehen, schneller noch beim Erwärmen, gleichfalls Turpetholsäure und Zucker. Concentrirte Essigsäure löst das Turpethin, verändert es aber nicht.

Durch starke Basen wird das Turpethin, wie schon früher bemerkt, durch Wasseraufnahme in die Turpethinsäure verwandelt. Von den ätzenden Alkalien und von Barytwasser wird es schon in der Kälte gelöst, bei den kohlensauren Alkalien bedarf es der Wärme. Die alkoholischen Lösungen des Turpethins werden weder durch neutrales noch basisch essigsaures Bleioxyd, essigsaures Kupferoxyd, salpetersaures Silberoxyd, Eisenchlorid, Quecksilberchlorid, Platinchlorid gefällt oder verändert. Die Elementaranalysen bestätigen die frühere Formel $C_{34}H_{56}O_{16}$.

Turpethinsäure. Zur Darstellung dieser Substanz löst man Turpethin in Barytwasser und erwärmt so lange, bis Salzsäure in dieser Lösung keine Fällung mehr bewirkt. Die Lösung besitzt einen eigenthümlichen an Mutterkraut erinnernden Geruch. In dem bräunlichen Filtrate macht man die Turpethinsäure durch in geringem Ueberschusse zugesetzte Schwefelsäure frei, und entfernt den Ueberschuss an letzterer durch Schütteln mit in Wasser suspendirtem Bleioxydhydrat. Da die Turpethinsäure mit Bleioxyd eine in Wasser schwer lösliche Verbindung bildet, so muss man, um Verluste zu vermeiden, nicht zu viel Bleioxyd anwenden und sogleich nach Entfernung der Schwefelsäure filtriren. Aus diesem Filtrate fällt man das gelöste Blei mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, dunstet mehrmals zur Syrupsconsistenz ein, bis der Geruch nach flüchtiger Säure verschwunden ist, und bringt schliesslich im Wasserbade zur Trockne.

Die wesentlichen Eigenschaften dieser Säure hat der Verf. schon früher beschrieben. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, schwieriger in Aether, die Lösungen reagiren stark sauer. Aus den kohlensauren Alkalien treibt sie die Kohlensäure aus. Bei 100° erweicht sie, verwandelt sich in höherer Temperatur in eine klare bräunliche, syrupdicke Flüssigkeit und zersetzt sich endlich. Weder die Salze der alkalischen Erden noch neutrales essigsaures Bleioxyd, schwefelsaures Kupferoxyd, salpetersaures Silberoxyd, Quecksilberchlorid, Eisenchlorid bringen in den wässrigen Lösungen der freien

Turpethinsäure und der turpethinsauren Alkalien Niederschläge hervor, nur Bleiessig erzeugt eine weisse, sehr voluminöse Fällung. Die Analysen der Turpethinsäure entsprechen der Formel $C_{34}H_{60}O_{18}$ (gef. 53,89 — 54,00 — 53,78 — 53,94 C, 8,01 — 7,90 — 7,88 — 8,02 H; ber. 53,97 C, 7,94 H) sie ist hiernach aus dem Turpethin durch Aufnahme von $2H_2O$ entstanden.

Mit den Basen bildet die Turpethinsäure zwei Reihen von Salzen: neutrale $C_{34}H_{58}M_2O_{18}$ und saure $C_{34}H_{59}MO_{18}$. Ausserdem giebt sie mit Blei basische Verbindungen. Da übrigens sämmtliche Salze mit Ausnahme der Bleiverbindung leicht löslich und stark hygroskopisch sind, so kann man sie nur schwierig von constanter Zusammensetzung erhalten.

Das *Natronsalz* stellt man durch Uebersättigen der heissen wässrigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Natron, Verdunsten und Ausziehen des trockenen Rückstandes mit kochendem Alkohol dar. Beim Eindunsten dieser alkoholischen Lösung erhält man das Salz als schwach gelbe, amorphe, in Wasser und Alkohol lösliche Masse von völlig neutraler Reaction. Der Verf. hat es nicht analysirt, weil es zu hygroskopisch war.

Neutraler turpethinsaurer Baryt wurde erhalten, indem der Verf. Turpethin in grossem Ueberschusse von siedendem Barytwasser löste, mehrere Stunden kochte, in die noch warme Flüssigkeit Kohlensäure einleitete, filtrirte und eindampfte. Es ist ein gelblich amorphes Salz, geruchlos, von bitterem Geschmacke, stark hygroskopisch, in Wasser und Weingeist löslich, beim Erhitzen schmelzend und dann mit gelblich russender Flamme verbrennend. Die Analyse ergab die Formel $C_{34}H_{58}Ba_2O_{18}$ (gef. 45,58—45,14 C, 6,54—6,76 H, 15,42—15,40 Ba; ber. 45,78 C, 6,51 H, 15,39 Ba).

Fügt man zu einer wässrigen Lösung der Turpethinsäure so lange Barytwasser, bis die Flüssigkeit Lakmus schwach bläut, so erhält man nach der Behandlung mit Kohlensäure, Erwärmen, Filtriren und Eindampfen das *saure Barytsalz*, von ganz denselben Eigenschaften wie das neutrale. Die durch die Analysen bestätigte Formel ist $C_{34}H_{59}BaO_{18}$ (gef. 49,55—49,30 C 7,22—7,17 H, 8,12—8,55 Ba; ber. 49,54 C 7,16 H 8,33 Ba).

Die Bleiverbindungen der Turpethinsäure, die der Verf. auf verschiedene Weise darstellte, eignen sich nicht zu weiterer Untersuchung, da die erhaltenen gelblichen hornartigen Massen keinen constanten Bleigehalt besitzen. Derselbe schwankte zwischen 32 und 55 p. c.

Wie der Verf. schon früher in der mehrfach erwähnten vorläufigen Mittheilung beschrieben hat, spaltet sich das *Turpethin* durch Mineralsäuren in *Zucker* und *Turpetholsäure*. Wendet man zu dem Versuche reine Turpethinsäure an, so tritt kein anderes Product auf, versetzt man die heisse wässrige Lösung einer solchen mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich die Turpetholsäure, ohne dass sich der mindeste Geruch wahrnehmen lässt, in Form ölartiger gelblicher Tropfen aus, die beim Erstarren talgartig, hart und gelblich, zum Theil auch flockig weiss werden. In der Flüssigkeit findet sich Traubenzucker. Beque-

mer stellt man sich grössere Massen von Turpetholsäure so dar, dass man gereinigtes Turpethin in der Wärme in Barytwasser löst, die erhaltene Lösung filtrirt und sie dann mit so viel Salzsäure von 1,128—1,129 spec. Gew. versetzt, dass sie deutlich raucht. Dann lässt man die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur ruhig stehen. Nach 20 Stunden beginnt eine gelblichweisse körnige Ausscheidung und nach 8—10 Tagen hat sich die ganze Flüssigkeit in einen gelblichweissen krystallinischen Brei verwandelt, der auf die schon früher kurz beschriebene Weise gereinigt wird.

Die saure Flüssigkeit, aus welcher sich die rohe Turpetholsäure ausgeschieden hatte, wurde, um den grössten Theil der Salzsäure zu entfernen, mit kohlensaurem Bleioxyd behandelt. Aus der vom Chlorblei abfiltrirten Flüssigkeit wurde das gelöste Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt und die so in die Flüssigkeit gekommene kleine Menge von Salzsäure mit kohlensaurem Natron neutralisirt. Hierauf wurde zur Syrupsconsistenz verdampft, der Abdampfungsrückstand zur Entfernung der letzten Spuren von Turpetholsäure mit Aether geschüttelt und dann bei Seite gestellt, um die Gegenwart von Zucker durch Bildung von Traubenzucker-Kochsalz zu constatiren. Da jedoch die Quantität von Kochsalz zu gering war, so schied sich freier Traubenzucker in den bekannten warzenförmigen Gruppirungen aus, der gereinigt und durch Thierkohle entfärbt zum Theil in die Kochsalzverbindung übergeführt, zum anderen Theil frei in reinem weissen Zustande erhalten wurde.

Spaltungsversuche der Turpethinsäure mit Emulsin oder mit Hefe gaben dem Verf. kein Resultat.

Die quantitative Bestimmung der bei der Bildung der Turpethinsäure sich bildenden Turpetholsäure deutet auf die Formel $C_{34}H_{56}O_{16} + 6H_2O = C_{16}H_{32}O_4 + 3(C_6H_{12}O_6)$. Letztere verlangt 40 p. c. Turpetholsäure. Gefunden wurden 32,30 p. c. Dieses Resultat ist freilich nur sehr annähernd richtig, ist aber sehr erklärlich, da, abgesehen davon, dass die Beendigung der Spaltung abzuwarten kaum möglich ist, vor der Wägung jedenfalls eine Reinigung nöthig ist, die nicht ohne Verlust ausgeführt werden kann. Was ferner den Zucker betrifft, so erfordert der Spaltungsprocess bis zur völligen Vollendung eine so lange Zeit, dass ein Theil dieses Products bereits einer weiteren Zersetzung unterlegen ist.

Betreffs der Eigenschaften der Turpetholsäure ist den früheren Angaben des Verf. noch Folgendes nachzutragen: die feinen Krystallnädelchen der Säure besitzen eine Länge von etwa $^1/_{100}$—$^2/_{100}$ Linie. Sie schmelzen bei ungefähr 87° zu einer schwach gelblich gefärbten ölartigen Flüssigkeit, die auf Papier Fettflecke erzeugt und beim Erkalten zu einer harten, weissen, strahlig-krystallinischen Masse erstarrt. Aus den kohlensauren Alkalien treibt die alkoholische Lösung der Turpetholsäure Kohlensäure aus. Die Formel ist $C_{16}H_{32}O_4$. Durch die Bindung an Basen und Ausscheidung aus diesen Verbindungen mittels stärkerer Säuren erleidet die Turpetholsäure keinerlei Veränderung,

wie dies der Verf. durch die Analyse eines derartigen Productes bestätigte.

Die Turpetholsäure bildet mit den Basen neutrale Salze von der allgemeinen Formel $C_{16}H_{31}MO_4$. Mit einigen Basen, z. B. mit Bleioxyd und Kupferoxyd bildet sie gern basische Salze. Die Salze der Alkalien sind in Wasser löslich. Schwerlöslich oder unlöslich sind die der alkalischen Erden, das Cadmium-, Blei-, Kupfer-, Silber-, Eisen- und Zinksalz.

Das *turpetholsaure Natron* stellt man dar, indem man eine kochende alkoholische Lösung der Säure tropfenweise mit einer concentrirten wässrigen Lösung von reinem kohlensauren Natron versetzt, bis keine Kohlensäure mehr ausgetrieben wird, und bis sich kohlensaures Natron unzersetzt ausscheidet. Hierauf fügt man Wasser bis zur Lösung des ausgeschiedenen kohlensauren Natrons, dampft die Flüssigkeit zur Trockne ein, pulvert den trocknen Rückstand und erschöpft ihn mit kochendem absolutem Alkohol. Die alkoholischen Auszüge werden durch einen heissen Wasserbadtrichter filtrirt, bis zur anfangenden Salzausscheidung verdunstet und mit so viel kochendem Wasser versetzt, dass wieder vollkommene Lösung eintritt. Beim Erkalten gesteht die ganze Flüssigkeit zu einem krystallinischen Brei von turpetholsaurem Natron, welches durch Pressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus wässrigem Weingeist gereinigt wird. Die Eigenschaften dieses Salzes sind vom Verf. schon früher angegeben worden, seine Formel ist $C_{16}H_{31}NaO_4$ (gef 61,86—61,78—61,90—61,78 C, 10,05—10,10—9,99—10,13 H 7,46—7,45 Na; ber. 61,94 C 10,00 H 7,42 Na.)

Versetzt man eine heisse weingeistige Lösung des Natronsalzes mit einer heissen Chlorbariumlösung, so scheidet sich beim Erkalten *turpetholsaurer Baryt* als weisser Niederschlag aus. Derselbe wurde mehrfach aus wässrigem Weingeist umkrystallisirt. Fällt das Salz schnell aus concentrirter Lösung, so erscheint es als weisses Pulver, langsam aus verdünnten Lösungen sich ausscheidend, besteht es unter dem Mikroskope betrachtet aus Nadeln. Dasselbe Salz gewinnt man, wenn man eine kochende weingeistige Lösung von Turpetholsäure in siedendes Barytwasser giebt und das heisse Filtrat erkalten lässt. Schwer löslich in kochendem Wasser, leichter in heissem wässrigen Weingeist, fast unlöslich in kaltem Wasser. Formel: $C_{16}H_{31}BaO_4$ (gef. 53,60 C, 8,76 H, 19,44—19,31—18,95—19,23 Ba; ber. 53,99 C, 8,72 H, 19,29 Ba.)

Turpetholsaures Silberoxyd fällt als weisser Niederschlag, wenn man eine heisse wässrige Lösung von turpetholsaurem Natron mit einer heissen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt. Bei Lichtabschluss getrocknet, bildet das Salz ein leichtes, backendes, amorphes Pulver mit einem schwachen Stich ins Graue. Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz ergab die Formel $C_{16}H_{31}AgO_4$ (Gef. C, 7,85 H, 27,51—27,28—27,40 Ag; ber. 48,60 C, 7,85 H, Ag.)

Kupfersalz der Turpetholsäure wird wie das Silbersalz unter

Anwendung von schwefelsaurem Kupferoxyd dargestellt. Es bildet eine amorphe, hellblaue, in höherer Temperatur zu einer schön grünen Flüssigkeit schmelzende Masse, welche auch nach dem Erkalten durchsichtig bleibt. Die Formel $C_{16}H_{31}CuO_4$ verlangt 9,95 p. c. Kupfer, gefunden wurde 9,70 p. c. Ein anderer Versuch mit einem Salze von einer zweiten Darstellung gab indess 11,70 p. c. — Das *Bleisalz*, wieder ebenso wie die vorhergehenden mit salpetersaurem Bleioxyd erhalten, ist eine amorphe, weisse, in der Hitze zu einer gelblichen Flüssigkeit schmelzende Masse. Es enthielt 27,41 p. c. Blei, die Formel $C_{16}H_{31}PbO_4$ verlangt 26,41 p. c.

Der *Turpetholsäure-Aether* wird unmittelbar aus Turpethin dargestellt, indem eine concentrirte alkoholische Lösung desselben mit der Hälfte ihres Volumens an Salzsäure von 1,128 spec. Gew. versetzt, zehn Tage lang theils bei gewöhnlicher Temperatur, theils in gelinder Wärme sich selbst überlassen wurde. Nach Verlauf dieser Zeit wurde der Aether aus der goldgelben Flüssigkeit mit Wasser ausgefällt und durch wiederholte Fällung aus weingeistiger Lösung durch Wasser und Umkrystallisiren gereinigt. Er krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden, durchscheinenden Blättchen, die überaus leicht und locker sind und ein so starkes Adhäsionsvermögen besitzen, dass es nicht gelingt, sie in eine engere Wägeröhre zu bringen, da sie deren Oeffnung sofort verstopfen. Leicht in Weingeist und Aether löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 72°. Die Analyse führte zu der Formel $C_{18}H_{36}O_4$ (gef. 68,31—68,07 C, 11,68—11,39 H; ber. 68,36 C 11,39 H.)

Schmilzt man Turpetholsäure so lange bei einer Temperatur zwischen 100 und 110° als noch Gewichtsverlust stattfindet, so bildet sie nach dem Erkalten eine gelbliche, zähe, terpenthinartige Masse, vielleicht *Turpetholsäure-Anhydrid.* Die Analyse dieser Substanz ergab 68,48 p. c. C und 11,19 p. c. H, eine Zusammensetzung, die mit der Formel des Anhydrids $2(C_{32}H_{31}O_7)$ übereinstimmen würde (letztere verlangt 68,82 C, 11,11 H). Jedoch will der Verf. keine bestimmte Ansicht über die Natur dieses Körpers aussprechen.

Lässt man Salpetersäure auf Turpethin einwirken, so entsteht, wie erwähnt, zunächst eine Spaltung in Zucker und Turpetholsäure, dann aber bei fernerer Einwirkung Oxalsäure und eine andere, vielleicht mit der Fettsäure identische Säure, welche von Mayer Ipomsäure genannt worden ist. Die Oxalsäure ist aber nicht blos ein Zersetzungsproduct des Zuckers, denn wenn man reine Turpetholsäure mit Salpetersäure erhitzt, so tritt, gerade wie wenn Convulvinol-, Jalapinol- oder Scammonolsäure mit Salpetersäure erhitzt wird, Oxalsäure neben jener Säure auf. Der Verf. hat letztere aus der Turpetholsäure auf dieselbe Weise dargestellt, wie aus der Scammonolsäure. (Vergl. *Centrbl. 1861. S. 120*). Bei der Analyse der aus Scammonolsäure dargestellten Säure erhielt der Verf. 59,75 p. c. C und 8,98 p. c. H, während die aus Turpetholsäure auf dieselbe Weise erhaltene Säure 59,98 p. c. C und 9,07 p. c. H lieferte. Mayer fand die Ipomsäure aus Convolvulin und seinen Derivaten zusammengesetzt aus 59,44 p. c. C und 9,01 p. c. H und die aus Jalapin bestehend aus 59,20 p. c. C und 8,97 p. c. H.

Auch die Eigenschaften der aus Turpetholsäure dargestellten Säure fand der Verf. übereinstimmend mit denen jener Säure, welche er aus Scammonolsäure gewann. Nur schmolz erstere bei 122°, während letztere bei 105°5 schmolz, bei derselben Temperatur also, bei welcher nach MAYER die Ipomsäure aus Convolvulin schmilzt.

Das Ergebniss seiner Untersuchung fasst der Verf. folgendermaassen zusammen. Das Turpethin ist dem Jalapin und Scammonin isomer, und muss wie diese und sämmtliche bisher untersuchte Convolvulaceenharze den Glukosiden zugezählt werden, während noch immer kein einer anderen Pflanzenfamilie entstammendes Harz bekannt ist, welches dieser interessanten Gruppe von Verbindungen angehört.

(*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 139. Hft. 1. S. 41. Juli 1866*).

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Darstellung von Sauerstoff aus Chlorkalk, von F. STOLBA. Nach FLEITMANN's Vorschlag (*Centralbl. 1865. S. 695*), stellt man Sauerstoff aus Chlorkalklösung unter Zusatz von etwas Kobaltoxyd dar. BÖTTGER (*Centralbl. 1865. S. 958*) hat darauf hingewiesen, dass auch andere Metalloxyde (Kupferoxydhydrat, Eisenoxydhydrat, Nickeloxydhydrat) eine gleiche Wirkung hervorbringen. Der Verf. erleichtert die Darstellung dadurch, dass er die Bereitung einer klaren Chlorkalklösung umgeht; der Chlorkalk wird mit Wasser fein zerrieben und unter allmäligem Zusatz von mehr Wasser in einen dicken Brei verwandelt. Diesen bringt man in einen geräumigen Glaskolben und fügt eine kleine Menge einer Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd oder Chlorkupfer und einige erbsengrosse Stücken Paraffin hinzu. Letzteres verhindert das unvermeidliche Schäumen. Die Ausbeute an Sauerstoff ist äquivalent der wirksamen Menge des Chlors, und obgleich sie daher fast immer gering ist (bei einem Chlorkalke von 25 p. c. wirksamem Chlor = 5,6 p. c. Sauerstoff) so empfiehlt sich doch die Methode ihrer Leichtigkeit und Bequemlichkeit, sowie auch der Reinheit des erhaltenen Gases wegen. (*Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 97. S. 309. Mai 1866.*)

Ueber das Silicium im Roheisen, von PHIPSON. Im vorigen Jahre hat der Verf. mitgetheilt, dass beim Auflösen des Roheisens, ein Theil des Siliciums sich löst, ein anderer Theil als Kieselsäure niederschlägt (*Centralbl. 1865. S. 764*) und dass die Quantität des ersteren einen Einfluss auf die Stahlbildung derart ausübt, dass ein Eisen, welches 1—2 p. c. davon enthält, zum Bessemern nicht geeignet ist. Er schrieb dieses verschiedene Verhalten der Existenz zweier Modificationen des Siliciums zu, welche er durch die Buchstaben *a* und *b* unterschied. Neuere Untersuchungen haben indess ergeben, dass es nicht 2 allotropische Zustände sind, welche dieses verschiedene Verhalten bedingen, sondern dass das *a* Si direct mit dem Eisen verbunden, das *b* Si dagegen als Silicat vorhanden ist. Der nachtheilige Einfluss des *a* Si auf die Stahlbildung erklärt sich hieraus leicht. Denn bevor die Eisensiliciumverbindung sich verflüssigen kann, muss sie vollständig in Silicat verwandelt sein, wozu eine solche Menge von Luft nöthig ist, dass grosse Verluste von Metall damit verbunden sind.

(*Compt. rend. T. 62. p. 803. Avril 1866.*)

Untersuchungen über das Wachs, von LIÉBS-BODARD. Seit von Amerika grosse Mengen mehr oder weniger paraffinirten Wachses kommen, liegt daran, eine genaue Methode zur Bestimmung des im Wachse enthaltenen Kohlenwasserstoffes $C_{54}H_{54}$ zu besitzen. Der Verf. hat sich mit diesem Gegenstande beschäftigt und legt in Folgendem die Umrisse eines von ihm aufgefundenen zweckdienlichen Verfahrens vor; dasselbe besteht in einer Verseifung und in einer Aetherification.

5 Grm. paraffinirtes Wachs werden in 50 C.-C. Amylalkohol gelöst und im Wasserbade erhitzt; andererseits werden 100 C.-C. rauchende Schwefelsäure, die vorher mit 50 C.-C. Wasser verdünnt war, ebenfalls auf 100° gebracht und dann beide

Flüssigkeiten mit einander gemischt. Man lässt dann noch so lange auf dem Feuer, bis die Entwicklung von Blasen aufgehört hat. Nach dem Erkalten erhält man einen Kuchen, welcher mehr als doppelt so schwer ist, als das angewandte Wachs. Dieser besteht aus einem Gemenge von Paraffin, Melissylalkohol, cerotin- und palmitinsaurem Amyl, welche letztere schon ein Wenig durch die Einwirkung der überschüssigen Schwefelsäure angegriffen worden sind. Man behandelt den Kuchen im Wasserbade bei 100° mit 50 C.-C. englischer und 25 C.-C. rauchender Schwefelsäure. Nach einigen Stunden ist die Einwirkung so weit vollendet, dass sich keine Gasblasen mehr entwickeln. Die verkohlte Masse wird ausgepresst, bei 100° mit 50 C.-C. Amylalkohol behandelt und durch einen erwärmten Trichter filtrirt. Man wäscht mit 50 C.-C. Amylalkohol und dann noch einmal mit derselben Menge nach. Das Filtrat wird auf 100° erwärmt und mit 70 C.-C. englischer Schwefelsäure versetzt, d. i. fast mit derjenigen Menge, welche nöthig ist, um den Alkohol in Amyl-Schwefelsäure überzuführen, welche nach Roard das Paraffin nicht löst. Nachdem man noch 10 Min. lang erwärmt hat, lässt man erkalten und hat einen Paraffinkuchen, welchen man nach Roard's Verfahren reinigt. Wenn die Verkohlung vollständig war, so reicht eine zweimalige Reinigung aus. Bei dieser Operation wird das Paraffin nicht angegriffen, was bei Anwendung von reiner Nordhäuser Säure allerdings geschieht.

Will man die Producte der Verseifung selbst haben, so muss man weniger energisch verfahren: man löst 20 Grm. Wachs bei 100° in 50 C.-C. Amylalkohol und setzt 50 C.-C. von derjenigen Schwefelsäure hinzu, welche zur ersten Verseifung gedient hat und vorher ebenfalls auf 100° erwärmt worden ist. Nachdem man einige Minuten geschüttelt, nimmt man vom Feuer und kühlt durch Wasser ab. Man erhält einen Kuchen A, und einen dicken Brei B. Auf gleiche Weise werden noch einmal 20 Gr. Wachs behandelt, welche ebenfalls einen Kuchen A und einen Brei B geben. Die beiden A werden in 50 C.-C. Amylalkohol bei 100° wieder aufgelöst und wie vorher mit 50 C.-C. derselben Säure versetzt. Diese dritte Operation giebt einen Kuchen A′ und einen Brei B′. A′ wird auf dieselbe Weise weiter behandelt und nach 5 Operationen erhält man eine weisse, seidenglänzende silberartige Masse, welche sich sehr leicht kneten lässt. Dieselbe besteht aus fast reinem Melissylalkohol, vermehrt mit etwas cerotinsaurem Amyl. Um dieses zu trennen, behandelt man mit gewöhnlichem Alkohol, welcher beim Sieden den Melissylalkohol löst und ein schweres Oel zurücklässt, das sich beim Abkühlen zu Kügelchen verdichtet. Dieser Körper ist cerotinsaures Amyl, welches bei 44° schmilzt. Die alkoholische Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer kleisterartigen blendend weissen, seideartig glänzenden Masse, welche bei 86° schmilzt und die der von Brodie beschriebene Melissylalkohol ist.

Die Breie B, B′ etc. werden vereinigt und mit viel Wasser angerührt (C). Eine feste Masse steigt an die Oberfläche und wenn die Flüssigkeit C klar geworden ist, trennt man sie durch Abheben und Filtriren. Der ungelöste Theil wird mit Wasser und Aether behandelt, welcher das cerotinsaure und das palmitins. Amyl löst. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt ein Gemenge eines Oeles und eines krystallinischen Körpers übrig; beide trennt man durch Filtriren bei einer Temperatur von etwa 20°. Das Oel, welches unterhalb 14° erstarrt, ist das palmitinsaure Amyl. Um das von Lewy beschriebene Ceroleïn zu finden, welches möglichen Falls in der Flüssigkeit enthalten sein konnte, erhitzte der Verf. dieselbe zur Zersetzung der Amylschwefelsäure und sättigte dann durch kohlensauren Baryt. Es schieden sich durchscheinende Krystallblätter ab, welche das Licht polarisirten. Ob dies melissylschwefelsaurer Baryt oder eine andere Substanz war, darüber hofft der Verf. bei einer Fortsetzung seiner Untersuchungen Aufschluss geben zu können. *(Compt. rend. T. 62. p. 749. Mars 1866.)*

Untersuchung über die Functionen der Blätter, von Corenwinder. Als Resultat seiner Versuche resumirt der Verf. Folgendes: 1. Die Blätter absorbiren während des Tages viel mehr Kohlensäure, als sie während der Nacht verlieren. (Schon früher theils von Anderen, theils auch vom Verf. selbst nachgewiesen, vergl. *Centralbl. 1858. S. 911.)* 2. Auf im Wasser untergetauchten Blättern von Wasserpflanzen haben Clerz und Gratiolet einen Niederschlag bemerkt und denselben für kohlensauren Kalk erkannt, der dadurch in unlöslicher Form sich niederschlägt, dass ihm die Pflanze sein Lösungsmittel, die Kohlensäure, entzieht. Der Verf. hat dieselbe Beobachtung bei Luftpflanzen gemacht, die in doppelt kohlensauren Kalk haltiges Wasser untergetaucht waren, nur dass hier die Erscheinung natürlich nicht von

so langer Dauer ist. 3. Blätter, die durch Erschöpfung oder Krankheit sich färben, verlieren ihr Zersetzungsvermögen für Kohlensäure, dagegen können solche, denen im normalen Zustande eine andere als grüne Farbe zukommt, mit grosser Energie Kohlensäure zersetzen. Es erschien dem Verf. von Wichtigkeit zu untersuchen, wie Blätter, die den Tag über keinen Sauerstoff ausathmen können, sich während der Nacht verhalten. Entfärbte Blätter, z. B. von der Cichorie, hauchen im Dunklen Kohlensäure aus, besonders wenn die Temperatur etwas erhöht ist. Der buntgestreifte Ahorn besitzt öfters vollkommen weisse Blätter an den Enden seiner Zweige. Dieselben athmen unter dem Einflusse der Sonnenstrahlen keinen Sauerstoff aus, aber sie entwickeln in der Dunkelheit oder im diffusen Licht beträchtliche Mengen Kohlensäure. Die nächtlichen Respirationserscheinungen zeigen sich also auch bei Blättern, die ihres Chlorophylls beraubt sind. 4. DE SAUSSURE war beinahe geneigt anzunehmen, dass die Blätter fortwährend, sowohl Tag als Nacht, Kohlensäure ausathmeten. Der Verf. kann auf Grund seiner Versuche darüber Folgendes feststellen: In ihrer ersten Jugend geben die Knospen in freier Luft, selbst in der Sonne etwas Kohlensäure aus. Diese Fähigkeit besteht je nach der Art verschieden lange. Bald jedoch fangen dieselben Organe an im Sonnenlichte auch Sauerstoff auszuathmen, so dass eine Periode eintritt, in der beide Functionen gleichzeitig in Thätigkeit sind, bis endlich die Ausathmung des Sauerstoffs vorherrschend wird und die der Kohlensäure ganz aufhört. Erwachsene und vollständig entwickelte Blätter geben unter normalen Bedingungen, nämlich unter freiem Himmel und in freier Luft, niemals am Tage Kohlensäure aus. Setzt man sie aber in einem Zimmer fern vom Fenster, oder an sehr schattige Orte, so entwickeln sie je nach der Natur der Pflanze und nach der Schwächung des Lichtes mehr oder weniger Kohlensäure. *(Compt. rendus. T. 62. p. 340. Février 1866.)*

Verfahren, auf chemischem Wege matte Gravirungen auf Glas zu erzeugen, von TESSIÉ DU MOTHAY und CH. R. MARÉCHAL. Die wässrige Lösung der Fluorwasserstoffsäure giebt bekanntlich auf Glas eine glatte, die gasförmige Fluorwasserstoffsäure eine matte Aetzung, weil die entstandenen Kieselfluormetalle bei Anwendung der ersteren sich auflösen, bei Anwendung der letzteren auf dem Glase bleiben und demselben adhäriren. Die durch die gasförmige Fluorwasserstoffsäure hervorgebrachte matte Aetzung ist jedoch nicht gleichmässig, weil das bei der Reaction entstandene Wasser Fluorwasserstoffsäure aufnimmt und die so gebildete, sich stellenweise in Tröpfchen ansammelnde flüssige Säure ebenfalls auflösend auf die Kieselfluormetalle wirkt. Die Verff. haben deshalb versucht, ob man nicht eine gleichmässige matte Aetzung auf Blei- oder Kalkglas in der Art hervorbringen könne, dass man dasselbe in ein Bad bringt, welches ein Fluoralkalimetall und Salzsäure enthält, so dass Fluorwasserstoffsäure im *status nascendi* und nicht im Ueberschusse darauf wirkt. Bei ihren Versuchen ergab sich Folgendes: 1. Wenn man in 1000 Grm. Wasser 250 Grm. krystall. fluorwasserstoffs. Fluorkalium und 250 Grm. käufl. Salzsäure auflöst, so erhält man ein Bad, welches das Glas rasch matt macht, aber das so erhaltene Matt ist weder dick, noch gleichmässig genug. 2. Um die Kieselfluormetalle (oder das Fluorblei und Fluorcalcium nach den Verff.) in diesem Bade wenig oder gar nicht löslich zu machen, und folglich ein dickes und gleichmässiges Matt zu erhalten, muss man dem Bade schwefelsaures Kali bis nahe zur Sättigung, nämlich ungefähr 140 Grm. zufügen. 3. Statt des schwefelsauren Kalis kann man zu demselben Zwecke auch schwefelsaures Ammoniak, oxalsaures Kali und gewisse Chlorüre, welche begierig Wasser aufnehmen, wie Chlorzink, anwenden. Seit länger als einem Jahre ersetzen die Fabriken von Baccarat, Saint-Louis und Metz die bisherigen Methoden des Mattirens und Gravirens von Blei- und Kalkglas zum grossen Theile durch das vorerwähnte Verfahren. Die Schleifscheibe und die Fluorwasserstoffsäure, beide in der Anwendung ungesund, verschwinden mehr und mehr aus diesen Fabriken, indem sie durch unschädliche und leicht anwendbare Salze ersetzt werden. *(Compt. rend. T. 62. p. 301. Févr. 1866.)*

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1—2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 48. Neue Folge. 11. Jahrg. 26. September 1866.

Inhalt. Ueber die Bestimmung der von festen Körpern absorbirten Gasarten, von Prof. Dr. E. Reichardt in Jena. — Neue Methode zur Darstellung metallhaltiger organischer Verbindungen, von A. Wanklyn. — Ueber die Blasen des Stahls, von H. Caron. — Litterarische Neuigkeiten.

Ueber die Bestimmung der von festen Körpern absorbirten Gasarten,

von Prof. Dr. E. Reichardt in Jena.

Schon längst war es eine fühlbare Lücke bei der Betrachtung des Verhaltens des Bodens zu der Pflanze, oder, bei dem weitesten Gesichtspunkte, in dem Verhalten fester Körper zu den umgebenden Gasarten, hier auch nirgends die Spur einer vergewissernden Andeutung zu finden.

Die fast einzigen und anerkannten Untersuchungen von de Saussure betreffen umgekehrt das Verhalten eines bestimmten Körpers, z. B. der Kohle, zu verschiedenen Gasarten, oder schliessen sich im Allgemeinen den längst beliebten Untersuchungen über das Absorptionsvermögen einer Substanz für Gasarten an. Dass diese Untersuchungen nichts zu thun haben mit dem Gesichtspunkte, von welchem aus der Verf. Versuche anstellen liess, wird ersichtlich, wenn man die Experimente verfolgt, wie sie Blumtritt ausgeführt hat und augenblicklich noch vermehrt (s. die vor. Nummer).

Während die Methode, feste Substanzen in ihrem Absorptionsvermögen von Gasen zu untersuchen, längst erkannt und sehr leicht festzustellen war, indem sie mit ähnlichen Versuchen bei Flüssigkeiten übereinstimmten, so war der hier zu befolgende Weg ohne brauchbaren Vorgang. Regnault untersuchte die von Wasser absorbirten Gasarten und bestimmte dieselben in einer gewissen Menge durch Kochen oder durch Austreiben der Gase durch die Siedehitze. Die ersten Versuche

wurden dem folgend hier ebenso angestellt, allein sehr bald die Unbrauchbarkeit eingesehen. Wie Blumtritt im Eingange seiner Arbeit angegeben, entweicht 1. schon bei dem Einbringen der festen Stoffe in Wasser Gas, welches der Bestimmung entgeht; 2. werden leichtere Stoffe, wie Thon, Kreide u. s. w., mit übergerissen; 3. tritt zu häufig eine Zertrümmerung der Gefässe ein, welche zum Mindesten das Resultat unbrauchbar macht; und 4. wurde endlich durch die mitgetheilten Versuche erwiesen, dass selbst gekochtes oder ganz frisch destillirtes Wasser sehr verschiedene Mengen von Gasen enthalten, je nach den äusseren Verhältnissen, welche wenigstens nicht so leicht erkennbar sind, um der Berechnung dienen zu können. Bei einem Versuche, der Constitution des Apparates dadurch mehr Beweglichkeit zu geben, dass zwischen den Röhren Kautschuck eingeschaltet wurde, ergab sich sogar das schliesslich nicht besonders auffällige Resultat, dass bei den etwas höheren Druckverhältnissen dieses Material sehr gut den Durchgang von Luft gestattete und so diese Anwendung unmöglich machte. Mögen diese Andeutungen genügen, um darauf hinzuweisen, dass nicht nur wenige Versuche nöthig waren, um den einfachen Apparat zu begründen, welcher in vorstehender Arbeit sich angegeben findet. Die Erhitzung im Paraffinbade eignet sich nicht nur durch die leichte und angenehme Handhabung, sondern auch durch die so erreichte höhere Temperatur, fast um die Hälfte höher, als die sonst gebräuchliche Temperatur des siedenden Wassers.

So zahlreich übrigens diese ersten Versuche sind, welche hier der Oeffentlichkeit übergeben wurden, so sind dieselben doch immerhin als die ersten noch mannigfach mangelhaften zu bezeichnen, und mögen spätere Analysen auch genauere Resultate ergeben, so genügt es vor der Hand, die Bahn gebrochen zu haben, um auf diese so wichtigen Verhältnisse aufmerksam zu machen und den Weg der Untersuchung angedeutet zu haben. Mögen diese Versuche eine eigentliche Physik des Bodens begründen helfen! Dennoch möchte der Verf. die schon gewonnenen Resultate nicht unterschätzen, wovon die folgende, genauere Besprechung zeugen wird, worin jedoch der besseren Einsicht wegen nur die schliesslich gewonnenen Zahlen Erwähnung finden.

Wie gewöhnlich allmälig Verbesserungen und Vervollkommnungen in der Methode erkannt werden, so wurde auch hier erst später die gleichzeitige annähernde Volumbestimmung des festen Körpers mit angegeben, d. h. die zur Analyse dienende Glasröhre wurde bis zu 5 oder 10 C.-C. Inhalt mit Substanz möglichst dicht durch wiederholtes Aufklopfen gefüllt, worauf sich dann die betreffenden Angaben beziehen.

Kohlen. Es ist bekannt, dass die Kohlen ein sehr starkes Absorptionsvermögen für Gase besitzen, und basirt diese Kenntniss auf den anerkannten Untersuchungen von de Saussure. Berzelius theilt dieselben folgend mit: *

---

* *Lehrbuch der Chemie. 1833. Bd. I. S. 281.*

„DE SAUSSURE stellte seine Versuche mit Buchsbaumkohle an, die er nach starkem Glühen unter Quecksilber ablöschte. Sie absorbirte, bei 12° R. und 26,895″ Barometerstand, von nachfolgenden Gasen soviel Mal ihr eigenes Volum, als die beigesetzten Zahlen anzeigen; nämlich:

Ammoniakgas	90	Chlorwasserstoffsäure	85
Schwefligsaures Gas	65	Schwefelwasserstoffgas	55
Stickoxydulgas	40	Kohlensäuregas	35
Kohlenwasserstoff, C_4H_4	35	Kohlenoxydgas	9,42
Sauerstoffgas	9,25	Stickgas	7,5
Wasserstoffgas	1,75	Stickoxydgas	38

Nach 24 Stunden hört alle Absorption auf, ausgenommen beim Sauerstoffgase, welches unaufhörlich, jedoch im abnehmenden Verhältnisse, eingesogen wird, und dabei kohlensaures Gas bildet, welches die Kohle an sich behält. Dessenungeachtet geht die Absorption des Sauerstoffgases in einem ganzen Jahre nicht weiter, als bis ungefähr zum 14fachen Volumen der Kohle.

Ist die Kohle von Feuchtigkeit durchdrungen, so vermindert sich ihr Vermögen, Gase einzusaugen, um ein Bedeutendes, so dass sie nunmehr nicht halb soviel mehr aufnehmen kann; und giesst man Wasser auf eine mit Gas gesättigte Kohle, so lässt sie einen Theil davon wieder fahren. Vom kohlensauren Gase lässt die Kohle 17 Volumina fahren, und behält nur 18 zurück; vom Sauerstoff giebt sie $3^1/_4$, vom Stickgase $6^1/_2$, vom Wasserstoffgase $1^1/_{10}$ Volumina wieder von sich, das Uebrige bleibt in der feuchten Kohle zurück.“

Diese deshalb wörtlich gegebenen Notizen umfassen so ziemlich unsere heutigen Kenntnisse dieses Verhaltens. Es leuchtet wohl ein, dass ein derartiges Verhältniss einer Kohle zu einem bestimmten Gase nicht auf die Umstände bei gleichzeitiger Gegenwart mehrerer übertragen werden kann, nicht auf die Einwirkung des Gemisches der Atmosphäre mit den schwankenden Feuchtigkeitsgraden. Die Absorptionszahlen der hier besonders wichtigen Gase sind in der obigen Zusammenstellung mit gesperrt gedruckten Namen hervorgehoben.

Die Prüfungen BLUMTRITT's gingen von der zufällig vorhandenen Glühkohle des Laboratoriums, meistens Fichtenkohle, aus, und zu bestimmten selbst bereiteten Kohlensorten über, unmittelbar anschliessend auch zur Thierkohle.

100 Grm. der Substanz ergaben an C.-C. Gas:

	I.	II.	III.
Gewöhnliche Holzkohle	111,40	217,02	—
Dieselbe angefeuchtet und unvollständig getrocknet	196,58	106,09	117,66
Kohle von *Populus pyramidalis*	485,06	442,03	473,77
- - *Fraxinus excelsior*	375,38	519,54	424,08
- - *Alnus glutinosa*	259,37	378,11	214,74
Thierkohle, fein gepulvert	99,90	72,38	81,03
- mit Salzsäure behandelt	220,62	151,59	161,83

wurden dem folgend hier ebenso angestellt, al
brauchbarkeit eingesehen. Wie BLUMTRITT ir
angegeben, entweicht 1. schon bei dem E
in Wasser Gas, welches der Bestimmung
Stoffe, wie Thon, Kreide u. s. w., mit
eine Zertrümmerung der Gefässe e
sultat unbrauchbar macht; und 4
ten Versuche erwiesen, dass
lirtes Wasser sehr verschied
den äusseren Verhältnisse
bar sind, um der Berec
der Constitution des
dass zwischen den
sogar das schlie
etwas höhere
gang von I
Mögen die
wenige
den,
hitzu
ang
T
z

	II.	III.
	?	?
80,6	47,0	49,3
?	177,7	213,2
144,9	180,8	151,4
99,6	150,2	80,1
107,0	76,0	91,0
behandelt 128,8	85,5	92,5

hinausgingen, die gewöhnlichen Ab-
forschen, so konnten natürlich nur luftfeuchte
finden, dies erklärt demnach auch gemäss den
SAUSSURE's, die weit geringeren Gasmengen. Alle
besonders auf Volumina bezogen, sehr bedeutend
SAUSSURE bei den einzelnen Gasarten erhielt. Die
stets im Paraffinbade bis zu 140° steigend, und
Temperatur während dem eigentlichen Austreiben der
unterbrochen auf die Substanz ein. Trotzdem wurden nicht
hier bei der Kohle, sondern auch bei anderen Substanzen, bei
ganz gleichem Material, sehr ungleiche Mengen von Gas er-
z. B. bei den ersten Versuchen mit Thierkohle, oder auch bei der
gewöhnlichen Holzkohle. Erklärungen für solche Verschiedenheiten
sind am Ende leicht zu geben, aber schwer zu beweisen, ob dieselben
auch wirklich, z. B. in der zufällig verschiedenen Porosität u. s. w., be-
gründet wären.

Die Gase wurden auf folgende Theile untersucht und bestanden in 100 Volumtheilen aus:

		Stickstoff	Sauerstoff	Kohlensäure	Kohlenoxyd
Gewöhnliche Holzkohle	I.	100	0	0	0
	II.	100	0	0	0.
Dieselbe mehr feucht	I.	—	0	—	—
	II.	—	2,12	9,15	—
	III.	85,60	—	—	3,13
Kohle von *Populus pyramid.*	I.	—	0	—	—
	II.	83,46	0	16,54	—
	III.	83,54	0	16,46	0
Kohle von *Fraxinus excelsior*	I.	76,27	14,63	9,10	—
	II.	—	15,04	—	—
	III.	75,96	14,94	9,10	0
Kohle von *Alnus glutinosa*	I.	—	0	5,42	—
	II.	—	0	—	—
	III.	88,27	0	5,42	6,31
Thierkohle	I.	—	0	—	—
	II.	55,74	0	44,26	0
	III.	52,64	0	47,36	—
Mit Salzsäure behandelt	I.	—	0	—	—
	II.	93,58	0	6,42	—
	III.	93,61	0	6,37	0

auf den Gehalt an Ammoniak und Salpetersäure wurde
nommen, jedoch nur ein Mal und zwar bei der frisch dar-
le von *Populus pyramidalis* 0,042 p. c. Ammoniak ge-
äure, wie auch denkbar, nie.
in der Original-Abhandlung von BLUMTRITT speciell
hungen leicht ersehen werden kann, wurde die An-
des Sauerstoffes nie durch ein Experiment für er-
men, sondern sowohl die Verpuffung, wie die Absorption
ogallussäure fanden stets sich controlirende Verwendung.
utet demgemäss in der gegebenen und den folgenden Zusammen-
ungen das Resultat eines Experimentes ohne Erfolg; wo dagegen ein Strich gegeben ist, wurde die Prüfung auf die rubrificirte Substanz nicht vorgenommen, z. B. bei Bestimmung der Kohlensäure und des Kohlenoxydes ist in demselben Versuche nicht gleichzeitig der Sauerstoff ermittelt worden u. s. w.

Die stets hervortretenden Mengen des Stickstoffes sind wohl zuerst auffällig, aber nicht mehr, wenn man alle diese vielfältigen Versuche durchgesehen hat, da fast überall ein bedeutendes Uebermaass, weit grösser, als in der atmosphärischen Mischung, nachgewiesen wird. Bei der gewöhnlichen Holzkohle wurde sogar nur Stickstoff gefunden, spätere Wiederholungen ergaben noch Kohlensäure, allein die Gase bei der Kohle von *Alnus glutinosa* oder der mit Salzsäure behandelten Thierkohle enthielten erstere 88,3 Vol. p. c. Stickstoff, letztere sogar 93,6 p. c., demnach sehr annähernde Resultate.

Ist die Menge des Stickstoffes zu gering gegenüber den anderen Gasarten, so entscheidet die Verpuffung mit Wasserstoffgas natürlich nicht mehr, sondern diese geringen Quantitäten werden nur durch Absorption mit Pyrogallussäure ermittelt, weshalb der eine Versuch vielleicht keinen, der zweite eine kleine Menge von Sauerstoff erweist.

Höchst interessant ist aber jedenfalls die fast gänzliche Abwesenheit von Sauerstoff bei den Kohlen überhaupt, nur bei der frischgeglühten Kohle von *Fraxinus excelsior* findet sich eine bedeutende Menge, ein wenig auch bei der befeuchteten gewöhnlichen Holzkohle. Zwei Mal, nämlich bei der befeuchteten Kohle und bei der Kohle von *Alnus glutinosa* wurde Kohlenoxydgas gefunden, bei den anderen Kohlen dagegen nicht. Ebenso beachtenswerth sind die bedeutenden Veränderungen, welche die Thierkohle in den absorbirten Gasarten erleidet, sobald ihr durch Säure der grösste Theil der Aschenbestandtheile entzogen ist, besonders in Hinsicht auf die Kohlensäure.

Selbst innerhalb der verschiedenen Arten der frisch dargestellten Holzkohlen sind sehr erhebliche Verschiedenheiten erwiesen. Die Kohlen von *Populus pyramidalis* und *Alnus glutinosa* enthalten keinen Sauerstoff, diejenigen von *Fraxinus excelsior* auffallend viel, jedoch ist zu bedenken, dass schliesslich eine sehr kurze oder verschieden lange Berührung mit der Atmosphäre ganz andere Resultate ergeben kann. Ebenso verschieden zeigen sich die Mengen der Kohlensäure. Das Vorkommen und die Erzeugung derselben stehen im innigen Zusammenhange mit den schönen neuen Untersuchungen von F. VARRENTRAPP

über die Oxydation der möglichst reinen Steinkohlen oder Braunkohlen.* Derselbe beweist, dass sich bei allen Temperaturen über 0°—180° aus den genannten Kohlen Kohlensäure bei Einwirkung der Luft erzeugt, je mehr, je höher die Wärmegrade. VARRENTRAPP beweist ferner die gleiche Bildung der Kohlensäure bei Sägespänen, auch bei Gartenerde. Eine Wärme von 12° genügte, um bei Gartenerde durch Ueberleiten von nicht trockner Luft Kohlensäure in Menge zu erzeugen, dagegen sank diese Bildung bei 0° auch fast auf Null zurück. Auf die Anwesenheit von Kohlenoxydgas scheint VARRENTRAPP nicht geprüft zu haben.

Endlich wurde ein Kohlencylinder nach frischem Glühen unter Sauerstoff gebracht, derselbe wog 0,830 Grm. und absorbirte 1,5 C.-C. Gas in 24 Stunden. Genau dieselbe Menge Sauerstoff wurde bei der sofort folgenden Untersuchung wieder gefunden, so dass ein so rascher Uebergang in chemische Verbindung, wie nicht denkbar, auch nicht nachweisbar war.

Vergleicht man jedoch diese so mannigfachen Resultate der von den Kohlen aufgenommenen Gase mit den Bestimmungen von DE SAUSSURE über das Verhalten möglichst gasfreier Kohlen, und zwar der Buchsbaumkohle, zu bestimmten Gasen, so treten sehr gewichtige Aenderungen hervor. Die grösste Menge gewährt hier immer der Stickstoff, von welchem nach DE SAUSSURE die gasfreie Kohle verhältnissmässig sehr wenig aufnimmt, mehr wird Sauerstoff absorbirt, des Verf. Resultate ergeben grossentheils gar keinen. Ferner absorbirt die Kohle viel Kohlensäure, bis zu dem 35fachen Volumen, hier sind sehr schwankende Mengen gefunden worden, jedoch nicht zu vergleichen mit diesen unverhältnissmässig grossen Quantitäten. Am meisten absorbirt die Kohle Ammoniakgas, und unter den gewöhnlichen Verhältnissen enthält sie fast nichts oder nur Spuren davon.

Dem Verhalten der Kohle reiht sich am besten die Untersuchung über den Torf an:

Torf. Zu den Versuchen diente ein Holztorf aus hiesiger Gegend, dessen Zusammensetzung und sonstigen Verhältnisse schon bekannt sind. Derselbe enthielt bei früheren Untersuchungen im lufttrockenen Zustande

0,335 p. c. Ammoniak und
0,421 - Salpetersäure.

100 Grm. desselben ergaben an C.-C. Gas:

I.	II.	III.
221,11	140,04	126,59

Die bedeutenden Differenzen müssen sich einstweilen aus dem leicht sehr verschiedenen Mischungsverhältnisse der Theile erklären.

100 Volumina des Gases bestanden aus:

---

* *Dingler's polytechn. Journal. 1865. Bd. 175. S. 156 und Bd. 178. S. 379.*

	Stickstoff	Sauerstoff	Kohlensäure	Kohlenoxyd
I.	44,84	4,60	50,56	—
II.	—	0	—	—
III.	48,63	0	51,37	0

Uebereinstimmend wenig Sauerstoff, dagegen sehr viel Kohlensäure, und verhältnissmässig, dem Sauerstoff gegenüber, auch sehr viel Stickstoff.

Gartenerde. Es wurde hierzu eine nahe liegende kalkreiche und an organischen Substanzen verhältnissmässig arme Gartenerde genommen. Dieselbe enthielt frisch 16 p. c. Wasser und 0,206 p. c. Ammoniak, keine Salpetersäure. Gleichzeitig wurde die gleiche Erde an der Luft getrocknet noch ein Mal untersucht und ergab dann weder Ammoniak, noch Salpetersäure.

100 Grm. der Gartenerde ergaben an C.-C. Gas:

	I.	II.	III.
frisch, feucht	19,93	9,22	11,96
lufttrocken	47,81	34,05	32,97

oder 100 Volumina der lufttrockenen Gartenerde ergaben an Volumen Gas:

I.	II.	III.
67,8	50,2	42,8

Interessant ist die bedeutende Steigerung der Gasmengen durch den Uebergang der feuchten Erde in den lufttrockenen Zustand; es giebt dies einen recht erwünschten Einblick in das nicht sichtbare Spiel der Gase gegenüber den Erdbestandtheilen, auf den gewaltigen Einfluss der wechselnden Befeuchtung und Trocknung des Bodens.

100 Volumina der Gase bestanden aus:

		Stickstoff	Sauerstoff	Kohlensäure	Kohlenoxyd
frische, feuchte Erde	I.	—	0	—	—
	II.	—	2,85	24,06	—
	III.	64,34	—	—	8,75
lufttrocken	I.	—	0	—	—
	II.	64,35	2,39	33,26	—
	III.	65,05	1,69	—	0

Die Sauerstoffmenge ist auch hier gering, die feuchte, allerdings aus dumpfem Boden stammende Erde enthält Kohlenoxyd, die trockene um so mehr Kohlensäure. Sollte dieses Kohlenoxyd, welches wiederholt erwiesen wurde, nicht schädlich für die Pflanzen wirken?

Eisenoxyd. Es war natürlich, die Untersuchungen auf einzelne Oxyde auszudehnen, und unter diesen steht das Eisenoxyd voran, wegen seiner vielfachen Verwendung und seines allgemeinen Vorkommens, namentlich als Bodenbestandtheil.

Die ersten Versuche geschahen mit Eisenoxydhydrat, wie es die chemische Fabrik von Trommsdorff in Erfurt liefert; es enthielt so geringe Mengen von Oxydul, dass Kaliumeisencyanid nur eine blaue Färbung hervorrief. Um den directen Gegensatz zu untersuchen,

wurde dann Eisenoxyd durch Glühen von Eisenvitriol bis zur vollständigen Entfernung der Schwefelsäure dargestellt, sodann durch Fällung von Eisenchlorid mit Aetzammoniak dargestelltes Hydrat untersucht, sowohl lufttrocken, als mit heissem Wasser gewaschen, als schwach geglüht.

100 Grm. Substanz gaben an C.-C. Gas:

I. 278,56
II. 224,64 } käufliches Oxydhydrat von Trommsdorff.
III. 251,57

IV. 34,49 frisch, nach der Darstellung
V. 50,49
VI. 32,98 } nach längerem Liegen
} durch Glühen von Eisenvitriol dargestellt.

VII. 375,54, frisch dargestellt durch Fällen von Eisenchlorid durch Ammoniak, frei von Oxydul und Ammoniak.
VIII. 250,82, dasselbe ausgewaschen mit heissem Wasser.
IX. 37,07
X. 42,69 } dasselbe schwach geglüht.

Dieselben Versuche ergaben nach Volumen:

100 Volumina Substanz ergaben Vol. Gas:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
302,8	250,7	271,7	47,0	65,7	44,6	308,6
		VIII.	IX.	X.		
		350,9	52,2	58,8		

Die Gase bestanden in 100 Volumtheilen aus:

	Stickstoff	Sauerstoff	Kohlensäure	
I.	—	0	—	käufliches Hydrat.
II.	32,64	1,43	65,93	
III.	35,30	0	64,70	
IV.	87,67	9,78	2,55, frisch	durch Glühen von Vitriol dargestellt.
V.	—	17,04	— nach längerem Liegen	
VI.	78,06	—	4,90	
VII.	26,29	3,85	69,86, frisch gefällt	Eisenoxydhydrat
VIII.	18,90	0,91	80,19, warm gewaschen	
IX.	64,38	12,64	22,98 schwach geglüht	
X.	65,32	10,54	24,14	

Die Einblicke sind jedenfalls höchst interessant und führen unmittelbar zu einigen wichtigen Schlussfolgerungen. Für den Verf. erhielt die stets so bedeutende Menge der Kohlensäure dadurch eine Bestätigung, als es ihm bei den zahlreichen Untersuchungen von Eisenoxydhydrat als pharmaceutisches Präparat stets vorgekommen ist, dass die mit Salzsäure übergossene Substanz Gasblasen entwickelte, ähnlich dem Aufbrausen der Kohlensäure.

Während das Hydrat des Eisenoxydes die zwei- bis dreifache Menge an Gas ergiebt, eine für diese Verhältnisse jedenfalls auffällige Quantität, zeigt durch Glühen dargestelltes Oxyd oder nur schwach geglühtes Oxydhydrat kaum den sechsten bis zehnten Theil an Gas, und die Zusammensetzung dieses ist äusserst verschieden. Das Gas

vom Eisenoxydhydrat enthält eine Menge, bis über 50 p. c., von Kohlensäure, und fast keinen oder keinen Sauerstoff, das geglühte Eisenoxyd sehr wenig Kohlensäure, weit mehr Sauerstoff und sehr viel Stickstoff, fast annähernd der Mischung der Luft. Das schwach geglühte Hydrat steht mitten inne. Bedenkt man dabei die verschiedene Dichte der Substanzen, so gewinnt die Hydratisirung des Eisenoxydes im Boden eine grosse Wichtigkeit für die Aufnahme der Gase überhaupt und insbesondere der den Pflanzen so nothwendigen Kohlensäure, welche hier in dem locker gebundensten Zustande jeder Einwirkung leicht weichen wird, um den weiteren Zwecken der Ernährung zu dienen.

Zur besseren Einsicht in dieses Verhalten wurden einige Absorptionsversuche mit dem hier verwendeten Material angestellt und als Resultat erhalten:

100 Grm. frisch gefälltes, reines Eisenoxydhydrat von bekanntem (No. VII.) Kohlensäuregehalte absorbirten binnen 24 Stunden noch 79,36 C.-C. Kohlensäure in einer Kohlensäureatmosphäre.

100 Grm. desselben, aber schwach geglühten und dadurch von Kohlensäure möglichst befreiten Materials absorbirten in gleicher Zeit und unter gleichen Verhältnissen 147,06 C.-C., und

100 Grm. heiss ausgewaschenen Eisenoxydhydrats absorbirten ebenso noch 92,59 C.-C. Kohlensäure.

Auch dadurch wird demnach das besonders starke Absorptionsvermögen für Kohlensäure und Eisenoxydhydrat erwiesen.

Während das wasserfreie Eisenoxyd genügend Sauerstoff absorbirt, um denselben zu Oxydationsprocessen in der Ackererde zu bieten, nimmt das später entstehende Hydrat die Kohlensäure auf, um so eine gesteigerte Fruchtbarkeit zu ermöglichen; eine Thatsache, welche mit den gewöhnlichen Beobachtungen völlig im Einklange steht.

Die Prüfungen auf Ammoniak und Salpetersäure ergaben bei diesen möglichst reinen Materialien stets negative Resultate.

Thonerde. Unmittelbar an das Eisenoxyd mussten sich nunmehr Untersuchungen über Thonerde anschliessen. Dieselbe wurde durch Fällung von Ammoniakalaun mit Ammoniak dargestellt und nach völligem Auswaschen getrocknet, wobei freilich, auch bei Verwendung höherer Temperatur, ein Zusammenballen und Festwerden der Substanz nicht zu umgehen war.

100 Grm. Thonerde, nur durch Trocknen an der Luft bei gewöhnlicher Stubentemperatur vom überschüssigen Wasser befreit, ergaben

69,02 C.-C. Gas,

bei 100° getrocknet ergab dieselbe Menge nur

10,83 C.-C. Gas, oder

100 Volumina Thonerde ergaben an Vol.

lufttrocken	82,0
bei 100° getrocknet	13,6.

Die Gase bestanden dem Volumen nach aus:

	Stickstoff	Sauerstoff	Kohlensäure
lufttrocken	40,60	0	59,40
bei 100° getrocknet	83,09	16,91	0

Die Verhältnisse sind dem Eisenoxyde entsprechend und noch schärfer hervortretend, was in der Eigenthümlichkeit der Thonerde, so leicht zusammenzuballen, begründet sein mag.

Als zufällig gegebenes Material wurden ferner auch Braunstein und Bleioxyd (käufliches) auf absorbirte Gase geprüft.

Braunstein. 100 Grm. gepulverter Braunstein gaben an C.-C. Gas:

I. 9,67; II. 11,52.

Bleioxyd. 100 Grm. Bleioxyd ergaben 7,38 C.-C. Gas.

Auf 100 Vol. Substanz bezogen giebt dies Vol. Gas:

Braunstein	I.	25,1
	II.	28,7
Bleioxyd		24,4

Die Zusammensetzung der Gase war in 100 Vol.:

		Stickstoff	Sauerstoff	Kohlensäure
Braunstein	I.	59,77	9,56	30,67
	II.	59,94	10,45	29,61
Bleioxyd		90,17	9,83	0

Der Kohlensäuregehalt bei dem Braunstein, wie der Stickstoff bei dem Bleioxyd und der Mangel an Kohlensäure hier sind bemerkenswerth.

Thon. Mit gewöhnlichem und auch durch Salzsäure gereinigtem Thone waren eine Reihe von Versuchen zuerst unter Wasser als Sperrflüssigkeit angestellt worden, und folgten dann nur einige weitere mit Thone von Jena, welcher gewöhnlich bis zu 25 p. c. und mehr kohlensauren Kalk enthält. Es war Thon, wie derselbe dort zur Ziegelfabrication verbraucht wird. Die Versuche erstreckten sich zunächst weniger auf das genaue Verhältniss des Thones zu den absorbirten Gasen, als auf einen Einblick in die Resultate; weitere jetzt im Gange befindliche Analysen bestätigen jedoch die hier mitgetheilten Angaben vollständig.

Die Prüfung auf Ammoniak ergab 0,133 p.c.; Salpetersäure wurde nicht gefunden.

Derselbe den Versuchen dienende Thon wurde erst überhaupt auf den Gasgehalt geprüft, sodann etwas angefeuchtet und so untersucht, und dann durch längeres Liegen und öfteres Umrühren wieder lufttrocken analysirt.

100 Grm. Thon gaben an C.-C. Gas:

		angefeuchtet		wieder lufttrocken	
I.	II.	I.	II.	I.	II.
42,01	23,78	27,81	29,44	25,79	25,18

oder 100 Vol. Thon gaben Vol. Gas:

angefeuchtet		wieder lufttrocken	
I.	II.	I.	II.
34,07	36,1	40,6	37,5

Die Gase bestanden in 100 Vol.-Theilen aus:

		Stickstoff	Sauerstoff	Kohlensäure
Gewöhnlicher Thon	I.	—	21,94	—
	II.	63,61	—	14,45
Derselbe feucht	I.	59,79	6,14	34,07
	II.	59,28	6,65	—
Wieder trocken	I.	69,96	4,92	25,12
	II.	70,38	4,50	—

Diese Resultate schliessen sich denjenigen bei der reinen Thonerde auf das Beste an:

1. Der längere Zeit trocken gelegene Thon, welcher jedenfalls am wenigsten Wassergehalt besass, enthielt den meisten Sauerstoff gleich der bei 100° getrockneten Thonerde und die wenigste Kohlensäure.

2. Durch die Befeuchtung wird mit einem Male die Menge des Sauerstoffs bedeutend vermindert, die Kohlensäure vermehrt.

3. Durch das neue Trocknen wird vor Allem die Aufnahme von Stickstoff begünstigt und erreicht, überstigt sogar die Zahl bei dem lange Zeit trocken gelegenen Thone.

Die fast immer auftretende stärkere Aufnahme von Stickstoff, ein neues und sehr beachtenswerthes Factum, zeigt sich auch hier, und ganz natürlich liegen die wichtigsten Folgerungen über den Einfluss auf Bildung von Salpetersäure etc. sehr nahe, bedürfen aber noch mancher und sehr exacter Versuche, um zu einer bindenden Gewissheit zu führen. Immerhin beweist dieser stark hervortretende Wechsel der Zusammensetzung der Gase bei ein und derselben Substanz unter veränderten Verhältnissen das Spiel der Elemente und chemischen Verbindungen, welche sowohl Pflanzennahrung bilden, wie bieten können, und schliesslich sicher von maassgebendem Einflusse auf die chemischen Processe in der Ackererde sein müssen.

Saalschlamm. Proben der bedeutenden Schlammablagerung im Frühjahre 1865 im Saalthale wurden schon früher der eingehenden chemischen Untersuchung unterworfen. Derselbe Schlamm im lufttrocknen und fein zerriebenen Zustande wurde hier der Prüfung auf Gasgehalt unterworfen.

100 Grm. trockner Schlamm entwickelten beim Erhitzen an C.-C. Gas:

			oder 100 Vol. gaben
Lufttrocknes Gemisch	I.	56,30	67,3
	II.	33,04	37,6
	III.	32,24	39,3
Angefeuchtet	I.	16,35	19,3
	II.	18,08	19,5
	III.	37,93	48,5
Wieder an der Luft getrocknet	I.	29,53	31,9
	II.	23,51	28,2

Die Untersuchung der Gase wurde hier auch auf Kohlenoxyd ausgedehnt, weil leicht zersetzbare organische Substanzen vorhanden waren.

100 Vol. Gas bestanden aus:

Saalschlamm		Stickstoff	Sauerstoff	Kohlensäure	Kohlenoxyd
Lufttrocken	I.	—	0	—	—
	II.	—	0	18,61	—
	III.	67,69	—	—	13,70
Angefeuchtet	I.	—	0	30,56	—
	II.	68,21	—	—	1,23
	III.	66,47	0	—	2,97
Wieder trocken	I.	—	—	—	7,44
	II.	67,40	9,09	16,07	—

Besonders bei dem Kohlenoxydgase sind die Verhältnisse anders, als bei der Gartenerde gefunden wurde, jedoch auch bei der Kohlensäure, dennoch lässt sich ein Zusammenhang unter den Analysen der verschiedenen Zustände dieses Schlammes leicht erkennen.

Der lange Zeit im verschlossenen Gefässe aufbewahrte Schlamm enthält keinen Sauerstoff, aber reichlich Kohlenoxyd, und der wieder getrocknete hat Sauerstoff aufgenommen und jedenfalls mehr Kohlenoxydgas wieder erzeugt, als der feuchte Schlamm erweist, welcher dagegen viel mehr Kohlensäure ergiebt.

Mit Ausnahme des dritten Versuches bei dem befeuchteten Saalschlamme, welcher jedoch wieder getrocknetes Material betroffen haben könnte, zeigt sich wiederum ein weit geringerer Gasgehalt bei der feuchten Substanz, und gewiss sind die geänderten Verhältnisse der Bestandtheile der Gase völlig genügend, den gewaltigen Einfluss der wechselnden Feuchtigkeitsmengen auch hier zu erweisen, ungleich stärker traten sie allerdings bei Eisenoxyd und der Thonerde hervor.

Kohlensaurer Kalk. Die Versuche mit Kreide waren eigentlich die zuerst angestellten und folgen jetzt erst wegen der so zu gebenden geeigneteren Zusammenstellung. Als Material dienten sog. Schlämmkreide des Handels und dann aus Chlorcalcium durch kohlensaures Ammoniak gefällter kohlensaurer Kalk.

I. 100 Grm. Schlämmkreide gaben an C.-C. Gas:

		oder 100 Vol. Kreide gaben Vol.	
I.	II.	I.	II.
47,11	39,85	51,2	53,6

Das Gas bestand nur aus Stickstoff, bei beiden Versuchen gleichlautend erwiesen. Die Prüfung auf Salpetersäure ergab keine, dagegen wurden 0,425 p. c. Ammoniak vorgefunden.

Bei dem einen Versuche ist die Abwesenheit des Sauerstoffes durch Pyrogallussäure, bei dem anderen durch Wasserstoff erwiesen worden, jedoch bestätigen dieses Resultat bei demselben Material auch frühere Versuche unter Wasser, wo bei 4 verschiedenen Proben durch die Explosion mit Wasserstoff keine Volumverminderung erhalten werden konnte.

Die völlige Abwesenheit von Sauerstoff und Kohlensäure sind sehr bemerkenswerth, sie erhalten jedoch insoweit eine Erläuterung,

als im Allgemeinen bei den meisten dieser Versuche eine weit grössere Menge von Stickstoff gefunden wurde, gegenüber dem Sauerstoffe.

II. 100 Grm. lufttrockner gefällter kohlensaurer Kalk ergaben C.-C. Gas:

I. 67,30 II. 62,89

Die Gase bestanden in 100 Volumtheilen aus:

Stickstoff	81,61	80,09
Sauerstoff	18,39	20,00
Kohlensäure	0	0

Der gefällte kohlensaure Kalk ergab demnach weit mehr Gas, als die Schlämmkreide, und dasselbe nahe übereinstimmend mit dem Gemenge der Atmosphäre; auffallend ist wiederum die gänzliche Abwesenheit der Kohlensäure.

(Schluss folgt in No. 49.)

Neue Methode zur Darstellung metallhaltiger organischer Verbindungen,

von A. Wanklyn.

Statt wie bisher zur Darstellung metallhaltiger organischer Körper Zinkäthyl mit Natrium, Kalium oder überhaupt mit einem elektropositiveren Metalle anzugreifen, kann man nach dem Verf. auch so verfahren, dass man eine organische Metallverbindung eines der elektropositivsten Metalle nimmt und diese Verbindung mit Quecksilber oder mit einem Amalgam des Quecksilbers mit einem anderen Metalle angreift. Das Resultat der Einwirkung ist ein Amalgam des Quecksilbers mit dem positiven Metalle, während das organische Radical sich entweder mit Quecksilber oder mit dem anderen Metalle vereinigt. Die neue Methode zur Bildung organischer Metallverbindungen beruht also auf der grossen Affinität, die Quecksilber zu den Alkalimetallen besitzt.

Erhitzt man die krystallinische Verbindung von Natriumäthyl und Zinkäthyl, die man durch Behandlung von Zinkäthyl mit Natrium erhält, im Wasserbade mit Quecksilber und Zink, so wird sie sehr schnell in Zinkäthyl und Natriumamalgam nach folgender Gleichung zerlegt: $Hg + Zn + 2\,NaC_2H_5 = HgNa_2 + Zn(C_2H_5)$. Bei einem Versuch nahm der Verf. ungefähr 10 Grm. der natriumäthylhaltigen Verbindung, schloss sie mit Quecksilber und Zink in eine Röhre ein und erhitzte im Wasserbade. Das Product bestand aus 7 Grm. eines sehr reinen Zinkäthyls, das nur noch Spuren von Natrium enthielt, und aus einem sehr natriumreichen Amalgam.

Es wurde sodann das Zinknatriumäthyl mit Quecksilber und Magnesiumdraht in einer Röhre erhitzt. Hierbei bildete sich nicht wie im letzten Falle eine Flüssigkeit, sondern ein fester weisser Körper. Beim Oeffnen der Röhre bemerkte man, dass das Quecksilber in hohem

Grade mit Natrium amalgamirt war, und dass die weisse Masse, die nicht rauchte, sich von selbst an der Luft entzündete. Dieselbe enthält Magnesium, Zink und Spuren von Natrium, und die Reaction ist daher nach der Gleichung $Hg + Mg + 2NaC_2H_5 = HgNa_2 + Mg(C_2H_5)_2$ vor sich gegangen. Das Magnesiumäthyl ist indess nicht frei, sondern in Verbindung mit dem Zinkäthyl, das vorher mit dem Natriumäthyl verbunden war.

Erhitzt man Quecksilber und Natriumäthyl mit Kupfer, Eisen oder Silber, so ist in allen Fällen das Resultat dasselbe, nämlich Natriumamalgam und Quecksilberäthyl.

Aus dieser leichten Einwirkung von Quecksilber auf organische Metallverbindungen folgt, dass die Dampfdichtebestimmungen derselben, welche nach der Gay-Lussac'schen Methode vorgenommen worden sind, wenig Vertrauen verdienen, da letztere die Anwendung von Quecksilber in Berührung mit dampfförmigen metallhaltigen organischen Körpern mit sich bringt. Wahrscheinlich beruhen z. B. die abnormen Resultate von Buckton und Odling, in Bezug auf die Dampfdichten von Aluminiummethyl und Aluminiumäthyl (vergl. *Centralbl. 1865. S. 391*) auf einer solchen Zersetzung dieser Verbindungen durch das Quecksilber, und wahrscheinlich werden Dampfdichtebestimmungen dieser Verbindungen nach der Dumas'schen Methode ganz andere richtigere Resultate ergeben.

(*Journ. of the Chem. Soc. Ser. II. Vol. IV. p. 128. April 1866.*)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Blasen des Stahls, von H. Caron. Der Gussstahl, namentlich die im Handel als weich bezeichnete Sorte desselben besitzt die Eigenschaft unter gewissen Umständen beim Erstarren blasig zu werden. Zur Erklärung dieser Eigenschaft hat der Verf. eine Reihe von Versuchen angestellt, welche ihn zu folgender Hypothese führen.

Roheisen, Stabeisen und Stahl lösen in geschmolzenem Zustande Eisenoxyd auf. Allein diese Lösung (obwohl mit dem Kohlenstoffe des Stahls in Contact) besitzt die Eigenschaft, erst bei einer bestimmten Temperatur Kohlenoxyd zu erzeugen. Diese Temperatur liegt etwa beim Schmelzpunkte des weichen Stahls, also bedeutend höher als der Schmelzpunkt des weichen Roheisens; daher kann letzteres keine Blasen geben. Das Schmiedeeisen löst zwar ebenfalls Eisenoxyd auf, enthält aber keinen Kohlenstoff und deshalb kann auch hier die Entstehung von Blasen nicht statt finden. Alle kohlenstoffhaltigen Eisensorten werden um so mehr Blasen bilden, je näher ihr Schmelzpunkt der Temperatur liegt, bei welcher das Eisenoxyd auf den Kohlenstoff einwirkt, da dann das erzeugte Gas um so weniger Zeit hat, vor dem Erstarren des Metalles zu entweichen. (*Compt. rend. T. 62. p. 296. Févr. 1866.*)

Litterarische Neuigkeiten.

Aurea, Serafino, Elementi di fisio-chimica e storia naturale, secondo i programmi governativi del regno d'Italia pel terzo anno di scuole tecniche. Modica, tipografia Mario La-Porta. 8. (XII. 207 S.)

Bechi, E., Sull' acqua gassosa-ferruginosa della sorgente Rondinelli presso Chitignano. Nuove ricerche. Firenze, tipografia Calasanziana. 8. (6 S.)

Berzieri, Lorenzo, Monografia delle acque solforose e minerali di Tubbiano. Parma, tipografia Grazioli Pietro. 8.

Igliani, Farmacopea popolare. Torino, Jona. 8.

Bono, Gaetano Giuseppe, Il microscopio e le sue applicazioni alle perizie di medicina forense. Con tavole. Genova, tipografia della Gioventù. 8. (248 S.)

Buff, Heinrich Ludwig, Grundlehren der theoretischen Chemie und Beziehungen zwischen den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Körper. Erlangen, F. Enke. 1866. gr. 8. (XII, 210 S.) 1 1/3 Thlr.

Buonamici, Enrico, Acqua termo-minerale di Mensummano, proprietà del signor Giovacchino Parlanti; relazione d'analisi chimica. Firenze, tipografia Tofani. 16. (35 S.)

Campani, Giovanni, e Salvatore **Gabrielli**, Acque minerali e termali delle Galleraie in Val di Cecina di Toscana, nuovamente studiate nella loro composizione chimica e nelle virtù mediche. Siena, tipografia Porri Onorato. 8. (52 S.)

Capezzuoli, Serafino, Trattato di chimica organica applicata alla medicina Parte 2. Firenze, tipografia Martini. 8. (349 S.)

Canedella, Attilio, La chimica tecnologica: discorso inaugurativo; seguito della relazione al Consiglio provinciale del cav. *Vincenzo De-Castro*. Brescia, tipografia Appolonio. 8. (48 S.)

Comendador y Telles, Primo, Estudio botánico, médico, farmaceutico y económico de las Solanáceas, seguido de una monografía de la Belladonna. Madrid: Oficina de farmicia de Argenti; Bailly-Baillière. 1866. 4. (IV, 110 S.) 14 Reales.

Dal Pozzo di Mombello, Enrico, Monografia di alcuni combustibili. Perugia, tipografia Bartelli. 16. (36 S.)

Elementi di chimica agricola. Prima versione Italiana per cura di Gabba Luigi. Milano, tipografia Wilmant. 8. (300 S.)

Gaehtgens, Carl, Über den Stoffwechsel eines Diabetikers verglichen mit dem eines Gesunden. Eine Abhandlung. Dorpat, 1866. gr. 8. (82 S. mit 2 Tabellen in 4. und qu. Fol.) (Gläser.) 1/2 Thlr.

Galletti, Maurizio, Determinazione volumetrica dello zinco contenuto nei suoi minerali mediante una soluzione normale di ferro cianuro di pottasio. Torino, Stamperia Reale. gr. 4. (6 S.)
Estratto dalle Memorie delle Reale Accademia delle scienze di Torino.

Garelli, G., Delle acque minerali d'Italia. Torino, tipografia dell' Unione tipografico-editrice. 8.

Gerhardt, C., e G. **Chancel**, Trattato di analisi chimica qualitativa e quantitativa. Volgarizzata ed ampliata dai signori Gio. Giorgini e Antonio Gibertini. 2 voluml. Con incisioni in legno intercalate nel testo. Parma, tipografia Grazioli. 16.

Harder, P. E., Das Molekulargesetz mit besonderer Anwendung auf das Wasser, den Wasserdampf und die Luft. Hamburg, O. Meissner. 1866. Lex. 8. (IV, 169 S.) 2 Thlr.

Hofmann, A. W., Exposition universelle de Londres. 1862. Classe II. Section A. Rapport sur les produits et procédés chimiques. — Traduit de l'anglais, par Mm. Pauline Kopp née Goldenberg. Paris, Bureau du Moniteur scientifique. 1866. gr. 4. (XVI, 459 S.)

———— Inleiding tot de nieuwere scheikunde, bewerkt naar eene reeks van voorlezingen, in het Royal College of chemistry te Londen gehouden. Naar het Engelsch door H. F. R. Hubrecht. Utrecht, I. Greeven. 1866. 8. (VI, 284 S. mit eingedr. Holzschnitten.) 2 fl. 90 ct.

Lanzillotti, Leopoldo, Trattato dei caratteri generali e distintivi dei composti chimici e metodi diversi di loro preparazioni. Napoli, tipografia Luvuso. 8. (160 S.)

Lemberg, J., Chemische Untersuchung eines unterdevonischen Profils an der Bergstrasse in Dorpat. [Aus dem Archiv für die Naturkunde Liv-, Ehst- und Kurlands abgedruckt.] Dorpat, 1866. gr. 8. (17 S.) (Gläser.) 6 Gr.

Lielega, Andreas, Die Spektralanalyse. Erklärung der Spektralerscheinungen und deren Anwendung für wissenschaftliche und praktische Zwecke, mit Berücksichtigung der zu ihrem Verständnisse wichtigen physikalischen Lehren, in leicht fasslicher Weise dargestellt. Mit 9 in den Text eingedruckten Figuren (In

schnitt) und 1 lithographirten Tafel (in Farbendruck, in gr. 4.) Weimar, 1867. Voigt. gr. 8. (VIII, 99 S.) 27 Gr.

de Moraes e Valle, Manuel Maria, Considerações geraes sobre Pharmacia theorico-practica. Opusculo offerecido e dedicado a S. M. o Imperador. Rio de Janeiro, Typographia do Diario de N. L. Vianna. gr 8. (254 S.)

de Negri, Antonio, Della ricerca chimico-legale della Digitalina. Genova, tipografia della Gazzeta dei Tribunali. 8. (20 S.)

Olmedilla y Puig, Joaquin, De los diversos desinfectantes y su eficacia, considerada bajo el punto de vista químico. Madrid: Moya y Plaza. 1865. 4. (12 S.) 4 Reales.

Oudemans, A. C., Das spezifische Gewicht der Essigsäure und ihre Gemische mit Wasser. Bonn, Cohen & Sohn. 1866. gr. 8. (IV, 60 S. mit 1 lithogr. Tafel in gr. 4.) 18 Gr.

Pereira Caldes, José Joaquim da Silva, Importancia practica do processo urinologico de *Barreswil* na analyse chymica das urinas diabeticas, justificada á luz da razão e da observação, com as auctoridades mais valiosas da sciencia etc. Braga, Typographia Lusitana. gr. 8.

Rabe, Alexander, Vollständiges Handbuch der Leistungsfähigkeit der Deutschen und Oesterreichischen chemischen Fabrik-Industrie. Zuverlässiges Adressbuch und Preislistensammlung aller chemischen Fabriken und verwandten Fabrikzweige. 2. Lieferung. Berlin, Schotte & Co. 1866. 4. (IV S., S. 35—48.) 1/4 Thlr.

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

ANZEIGER.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Handwörterbuch der

Technischen Chemie

für Fabrikanten, Gewerbtreibende, Künstler, Droguisten etc.

Herausgegeben von

Dr. **Rud. Böttger,**

Docenten der Chemie beim physikalischen Vereine in Frankfurt a. M. und Herausgeber des polytechnischen Notizblattes

und

Dr. **N. Gräger,**

Herausgeber von Boussingault „die Landwirthschaft", Verfasser der „fabrikmässigen Darstellung chemischer Produkte" und der „Massanalyse".

1867. 37 Bogen. gr. 8. Geh. 2 Thlr. 22 1/2 Sgr.

Soeben erschienen bei **B. F. Voigt** in Weimar und vorräthig in allen Buchhandlungen.

Für chemische Fabriken.

Steinsärge in jeder Dimension für Säuren bei **Carl Wentzler** in Landstuhl (bair. Pfalz).

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 49. Neue Folge. 11. Jahrg. **29. September 1866.**

Inhalt. Ueber die Bestimmung der von festen Körpern absorbirten Gasarten, von Prof. Dr. E. Reichardt in Jena (Schluss). — Notiz über die stickstoffhaltigen Nahrungsmittel der Pflanzen, von Dr. W. Wolf und Prof. W. Knop. — Ueber die Constitution einiger aus dem Oxalsäureäther entstehenden Verbindungen, von A. Geuther. — Ueber Pyrophosphodiamidsäure, von J. H. Gladstone. — Ueber die Absorption der Ackererde, von W. Knop. — Ueber das Verhalten von Glaubersalzlösungen bei Temperaturerniedrigung, von Dr. Lindig in Berlin.

Ueber die Bestimmung der von festen Körpern absorbirten Gasarten,

von Prof. Dr. E. Reichardt in Jena.

(Schluss.)

Spätere, erst im laufenden Semester wiederholte Versuche, zeigen theilweise andere Resultate und mögen der Wichtigkeit halber hier noch nachträglich Erwähnung finden. Dieselben erstrecken sich sowohl auf kohlensauren Kalk, wie kohlensauren Baryt, kohlensauren Strontian und kohlensaure Magnesia, von welchen letzteren die käuflichen, künstlichen Präparate allein Anwendung fanden, demnach bei der Talkerde die käufliche, $^5/_4$ kohlensaure Verbindung.

Baryt, Strontian, Kalk und Talkerde. 100 Grm. der betreffenden kohlensauren Salze ergaben an C.-C. Gas:

Geschlämmte Kreide	Kohlensaurer Kalk	desgl. Baryt	desgl. Strontian	desgl. Magnesia
I. 38,31	51,53	10,37	34,12	700,00
II. 38,21		30,17	74,07	758,42
III. 47,49		9,76		
IV. 31,91				

Am auffallendsten ist die Menge des Gases bei der so specifisch leichten kohlensauren Talkerde und dadurch wohl erklärlich; am wenigsten Gas giebt der specifisch schwerste kohlensaure Baryt. Die Menge der Kohlensäure ist, wie die folgenden Analysen ergeben werden,

bei der Talkerde keineswegs überraschend gross, obgleich das bekannte Verhalten der leichten Zersetzbarkeit des Präparates sicher schon etwas Kohlensäure aus der chemischen Verbindung befreit hatte.

100 Volumina Substanz ergaben an Volumtheilen Gas:

Geschlämmte Kreide	Kohlens. Kalk	desgl. Baryt	desgl. Strontian	desgl. Magnesia
I. 49,0	52,0	19,4	39,0	114,8
II. 48,0		56,0	78,0	135,0
III. 55,0		17,0		
IV. 39,0				

Bei der Betrachtung der annähernden Volumverhältnisse haben sich natürlich die hohen Zahlen für Magnesia bedeutend ermässigt, sind jedoch immerhin noch die grössten.

Die Gase bestanden in 100 Vol.-Theilen aus:

		Stickstoff	Sauerstoff	Kohlensäure
Schlämmkreide	I.	75,01	14,58	10,41
	II.	75,01	15,38	9,61
	III.	72,30	13,42	14,28
	IV.	75,60	18,60	5,8
Kohlensaurer Kalk	—	77,37	15,09	7,54
- Baryt	I.	87,50	12,50	0
	II.	86,45	13,55	0
	III.	85,72	14,28	0
- Strontian	I.	86,85	13,15	0
	II.	83,34	13,63	3,03
- Magnesia	I.	56,80	8,62	34,58
	II.	71,02	4,83	24,15

Diese neueren Versuche ergeben einen besseren Einklang zwischen der Schlämmkreide und dem gefällten kohlensauren Kalke, sie gewähren sämmtlich eine verhältnissmässig bedeutende Menge Sauerstoff, um so beachtenswerther, als dieses allgemeine Oxydationsmittel bis jetzt fast immer in sehr zurückstehender Menge vorgefunden wurde. Die Mengen der Kohlensäure schwanken jedoch sehr auffallend. Die Gase bei kohlensaurem Baryt und Strontian stimmen sehr gut zu einander, und namentlich gewährt der Strontian auch den Uebergang zu Kalk, da einmal etwas Kohlensäure nachgewiesen wurde. Bei der kohlensauren Talkerde ist bei der grossen Menge Gas es auffällig, dass nicht mehr — $^1/_3$ — an Kohlensäure darin enthalten ist.

Unleugbar geht aus diesen, stets gegenseitig sich controlirenden Versuchen wiederum hervor, dass ein und dieselbe Substanz unter geänderten Umständen andere Gasmengen und Gase erweist. Eine sehr wichtige Aufgabe bei später folgenden Versuchen muss es sein, diese Aenderungen oder die sie bedingenden Einflüsse festzustellen, auf welche hier bei diesen ersten Versuchen keine genauere Rücksicht genommen werden konnte, da die Masse des Materials, welches des Einkes wegen untersucht werden musste, zu gross war.

Gyps. Fein zerriebener Fasergyps ergab auf 100 Grm. Substanz an C.-C. Gas:

I. 14,49 II. 24,71 III. 12,57

Die Gase bestanden in 100 Volumtheilen aus:

	Stickstoff	Sauerstoff	Kohlensäure
I.	81,47	18,53	—
II.	81,38	18,62	0
III.	80,00	20,00	0

Trotz der verschiedenen Quantitäten Gas bei den drei angestellten Versuchen ist die Zusammensetzung so gleichartig, wie sie bei derartigen Untersuchungen nur erwartet werden kann.

Die Prüfung auf Ammoniak ergab 0,244 p. c.; Salpetersäure war nicht vorhanden.

DE SAUSSURE fand bei den Absorptionsversuchen für Gyps überhaupt äusserst niedrige Zahlen. 1 Vol. Gyps absorbirte: Ammoniak = 0, Kohlensäure = 0,53, Stickstoff = 0,58. Diese Versuche bestätigen insofern die Resultate DE SAUSSURE's, als eigentlich nur atmosphärische Luft nachgewiesen wurde.

Eine allgemeine Uebersicht der Resultate wird einen geeigneten Einblick in diese Versuche mit so verschiedenem Material gestatten, und zwar sind dabei nur die Mittelzahlen, aus den mehrfachen Resultaten entnommen, gegeben, da diese einen augenblicklichen Vergleich bedeutend erleichtern.

Substanz	100 Grm. gaben C.-C. Gas	100 Vol. gaben Vol. Gas	100 Vol. der Gase enthielten Stickst.	Sauerst.	Kohlens.	Kohlenoxyd
Gewöhnliche Holzkohle	164,21	—	100	0	0	0
angefeuchtet und wieder getrocknet	140,11	59,0	85,60	2,12	9,15	3,13
Kohle von *Pop. pyramidalis*	466,95	195,4	83,60	0	16,50	0
- - *Fraxinus excelsior*	437,00	159,0	76,03	14,87	9,10	0
- - *Alnus glutinosa*	287,07	109,9	88,27	0	5,42	6,31
Thierkohle	84,43	91,3	54,19	0	45,81	0
Dies., mit Salzsäure gereinigt	178,01	102,3	93,66	0	6,34	0
Torf	162,58	—	44,44	4,60	50,96	0
Gartenerde, feucht	13,70	19,9	64,34	2,85	24,06	8,75
- lufttrocken	38,28	58,6	64,70	2,04	33,26	0
Eisenoxydhydrat, käuflich	251,59	275,0	33,26	1,43	65,31	0
frischgefällt, lufttrocken	375,54	308,6	26,29	3,85	69,86	0
Dasselbe, heiss ausgewaschen	250,82	350,9	18,90	0,91	80,19	0
- schwach geglüht	39,88	55,5	64,85	11,59	23,56	0
Eisenoxyd, durch Glühen dargestellt	39,4	52,4	82,87	13,41	3,72	0
Thonerde, lufttrocken	69,02	82,0	40,60	0	59,40	—
- bei 100° getrocknet	10,83	13,6	83,09	16,91	0	—
Braunstein	10,59	26,9	59,86	10,00	30,14	—
Bleioxyd	7,38	24,4	90,17	9,83	0	—
Thon	32,89	—	64,72	20,83	14,45	—
Derselbe, lange Zeit an der Luft gelegen	25,58	39,05	70,17	4,71	25,12	—
Derselbe wenig befeuchtet	28,62	35,08	59,59	6,39	34,02	—

Substanz	100 Grm. gaben C.-C. Gas	100 Vol. gaben Vol. Gas	100 Vol. der Gase enthielten Stickst.	Sauerst.	Kohlens.	Kohlenoxyd
Saalschlamm, lufttrocken	40,53	48,07	67,69	0	18,61	13,70
wenig befeuchtet	24,12	29,2	67,34	0	30,56	2,10
wieder lufttrocken	26,52	30,05	67,40	9,09	16,07	7,44
Schlämmkreide 1864/65	43,48	52,4	100	0	0	—
Dieselbe 1865	38,98	48,0	74,49	15,49	10,02	—
Kohlensaurer Kalk, gefällt 1864/65	65,09	—	80,81	19,19	0	—
Derselbe, gefällt 1865/66	51,53	52,0	77,37	15,09	7,54	—
Kohlensaurer Baryt	16,77	30,8	86,56	13,44	0	—
Kohlensaurer Strontian	54,09	58,5	83,58	13,39	3,03	—
Kohlensaure Magnesia	729,21	124,9	63,92	6,72	29,36	—
Gyps, fein zerrieben	17,26	—	80.95	19,05	0	—

Bei der übersichtlichen Betrachtung dieser Resultate mag noch einmal wiederholt werden, dass die betreffenden Substanzen möglichst fest eingeklopft in dem Apparate erhitzt wurden, um so die mit Luft erfüllten Zwischenräume möglichst zu vermindern, völlig ist es natürlich unmöglich. Die so oft erwiesene Abwesenheit von Sauerstoff mag ein Beweis sein, dass dieser Ausschluss genügend erreicht wurde. Eine Nothwendigkeit war es deshalb, dass, wo es irgend anging, die Substanzen sehr fein zerrieben angewendet wurden. Die Volumbestimmungen der Substanzen geschahen durch Markirung an der Röhre, in welcher dieselben zur Erhitzung gelangten.

Wie immer bei den ersten Versuchen, lassen sich auch hier manche und gewichtige Einwendungen gegen das Verfahren anstellen, jedoch ist die Methode so genau, wie sie eben bei der Untersuchung trockner Substanzen bis jetzt geboten werden kann; Verbesserungen und Vervollkommnungen können nur erwünscht sein. Trotzdem ergeben sich unleugbar eine Reihe von wichtigsten Thatsachen aus denselben, welche die hier vorliegende Besprechung schliessen sollen.

1. Die Gase, welche durch Erhitzen trockner Substanzen ausgetrieben werden, repräsentiren nur äusserst selten (Gyps) die Mischungsverhältnisse der atmosphärischen Luft.

2. Der Stickstoff wird fast durchgängig in grösserer Quantität aufgenommen, als der Sauerstoff, scheint demnach durch die absorbirenden Substanzen leichter verdichtet und so in den einer chemischen Verbindung jedenfalls geeigneteren Zustand übergeführt zu werden.

3. Der Sauerstoff dagegen fehlt in diesen Gasen sehr häufig, oder findet sich nur in Spuren vor.

Sei es, dass derselbe in kürzester Zeit in chemische Verbindung tritt, was übrigens bei vielen der hier untersuchten Substanzen, z. B. dem Eisenoxyde, der Thonerde etc., nicht der Fall sein kann, oder sei es, dass er unter den gewöhnlichen Verhältnissen in weit geringerer Menge von den festen Stoffen aufgenommen und zurückgehalten wird.

4. Von wesentlichstem Einflusse für den Wechsel der Gasarten, die Grösse der Absorption und die Verschiedenheit der zu absorbirenden Gase ist die Befeuchtung der lufttrockenen Substanzen und das wieder folgende Trocknen derselben.

Unbedingt verdanken wir dieser naturgemässen Veränderung der

Erdoberfläche, insbesondere der Vegetation führenden lockeren Erdkruste den wichtigsten Einfluss auf die Verwitterung der Gesteine, die Bildung und Zurückführung von Pflanzennahrung etc.

5. Die Kohlensäure kann als allgemeiner Bestandtheil der von festen Substanzen aufgenommenen Gase betrachtet werden, selten fehlt dieselbe, sehr oft findet sie sich in sehr grosser, auffälliger Menge, namentlich gegenüber der Mischung der Atmosphäre.

Dieses Absorptionsvermögen der festen Stoffe deutet den Weg an, wie die gewaltigen Mengen dieser unentbehrlichen Pflanzennahrung aus der Luft zur lockeren Erde gelangen.

6. Einzelne, für die Mischung der Ackererde höchst wichtige Gemengtheile besitzen das Vermögen, Kohlensäure in ganz ungewöhnlicher Quantität aufnehmen und in lockerster (mechanischer?) Verbindung zurückzuhalten. Es sind dies Eisenoxyd und Thonerde, demfolgend der Thon. Das Bindungs- und Absorptionsvermögen ist im hydratischen Zustande am stärksten und kann durch Uebergang in den dichten Oxydzustand ganz oder fast ganz aufgehoben werden.

Eisenoxydreiche Ackererden sind demgemäss fruchtbar, auch durch diese verstärkte Aufnahmefähigkeit für Kohlensäure, ingleichen muss diese werthvolle Eigenschaft bei der Wirkung des Thones für die Vegetation mit in Rechnung gebracht werden. Der kohlensaure Kalk besitzt das gleiche Vermögen nicht, oder in weit schwächerem Grade, dagegen enthalten die hier absorbirten Gase mehr Stickstoff, in anderen Fällen auch Sauerstoff in sonst nicht gewöhnlicher Menge.

7. Die Kohle und das Eisenoxydhydrat ergaben die grösste Menge absorbirter Gase, bei ersterer vorwaltend Stickstoff, bei letzterem dagegen Kohlensäure.

Die organischen Stoffe, wie im Torfe, in der Gartenerde, dem Saalschlamme, erweisen gleichfalls stets eine entsprechende grössere Quantität an Kohlensäure.

8. Vom Ammoniak, dem gleichzeitigen Bestandtheile der Luft, findet sich äusserst wenig vor, gegenüber dem bekannten so bedeutenden Absorptionsvermögen einzelner Stoffe für dasselbe, z. B. der Kohle; allerdings ist dasselbe in der Atmosphäre nicht im freien Zustande vorhanden.

Salpetersäure wurde nur äusserst selten nachgewiesen, und ist dann sicher in der Form von Salzen zugegen.

9. Verglichen mit den früher angestellten Versuchen DE SAUSSURE's über das Absorptionsvermögen einzelner Substanzen gegen bestimmte Gasarten ist die Menge der durch Erwärmung aus festen Substanzen auszutreibenden Gase gering und harmonirt mit den dort erhaltenen Resultaten gar nicht.

Es genügt wohl, hierbei auf den Mangel an Ammoniak und das Verhalten des Stickstoffes, wie der Kohlensäure, hinzuzeigen.

(*Zeitschr. f. deutsche Landwirthe. Jahrg. 17. S. 193.*)

Notiz über die stickstoffhaltigen Nahrungsmittel der Pflanzen,

von Dr. W. Wolf und Prof. W. Knop.

Wir haben im Laufe dieses Sommers weitere Untersuchungen über die Aufnahme verschiedener stickstoffhaltiger Körper durch die Pflanzen gemacht. Geprüft wurde, ob:

Leucin	Caffein	Morphin
Tyrosin	Cinchonin	Asparagin
Leimzucker	Chinin	Hippursäure

fähig sind, bei Gegenwart der übrigen nothwendigen Mineralsalze die Pflanze zu ernähren.

Die Mineralsalze wurden angewandt in Form von schwefelsaurem Kali, Chlorkalium, Chlorcalcium, phosphorsaurem Kali, Bittersalz und phosphorsaurem Eisen. Salpetersäure und Ammoniaksalze blieben ganz ausgeschlossen. Die Lösungen enthielten 1,5 bis 2 Promille Mineralsalze. Als Versuchspflanze diente Roggen.

Die Resultate sind folgende:

In der Lösung von Leucin, Tyrosin und Leimzucker bildeten sich ansehnliche Pflänzchen mit normaler Halmbildung aus. Keine Pflanze brachte Blüthen oder Früchte, allein dieser Umstand entscheidet noch nichts weiter, weil in diesem Sommer die Witterung solchen Versuchen sehr ungünstig war. Am Schlusse stellte sich heraus, dass immerhin Zunahmen um das Fünfundzwanzigfache bis Vierzigfache der Trockensubstanz des ausgelegten Samens erreicht worden waren.

In den Lösungen der Alkaloide und der Hippursäure wurden die Pflanzen nicht grösser, als in destillirtem Wasser. Die mit Morphinlösung cultivirten erhielten sich aber auffallend lange im Vergleiche zu den übrigen, und blieben vom Frühjahre bis Anfang September grün. Keine der in Chinin- und Cinchoninlösungen gezogenen Pflanzen hatte einen bittern Geschmack. Wir hatten nicht Material genug, um die Pflanzen, die in den Lösungen der Alkaloide gezogen worden waren, chemisch auf einen Gehalt an solchen zu untersuchen, behalten uns dies aber vor, da es von Interesse ist, zu wissen, ob die Alkaloide überhaupt nicht von der Wurzel aufgesogen werden. Die Alkaloide bieten vielleicht Gelegenheit darzuthun, dass manche Körper, wenn dieselben auch bei der Nährstofflösung mit gelöst sind, dennoch nicht mit durch das Zellgewebe hindurchgehen.

Auf Grund unserer diesjährigen Versuche müssen wir Leucin, Tyrosin und Glykokoll mit zu den stickstoffhaltigen Nahrungsmitteln der Pflanze zählen, und nach den bisherigen Verlusten würden also:

1. Salpetersäure	Leucin
2. Harnstoff *	Tyrosin
3. Harnsäure **	Glykokoll

* Cameron, Oille und Hampe.
** Hampe.

sämmtlich als stickstoffhaltige assimilirbare Pflanzennahrungsmittel anzusehen sein. Mit Kreatin und Kreatinin wollen wir im nächsten Jahre ähnliche Versuche anstellen.

Da Leucin, Tyrosin und Glykokoll Spaltungsproducte des Leims, Horns und der Eiweissubstanzen sind, so hat es einiges Interesse, dass diese Körper ebenso, wie die letzten Oxydationsproducte der Eiweisskörper im Thierorganismus, Harnstoff und Harnsäure, im Stoffwechsel der Pflanzenzelle mit verarbeitet werden, weil es erfahrungsmässig feststeht, dass Leim, Horn und Eiweisskörper wirksamer Dünger sind. So wie die schnelle Wirkung des Guanos sich theilweise auf den Harnsäuregehalt desselben zurückführen lässt, mögen erstere Materialien auch nicht blos dadurch wirken, dass sie im Boden nach und nach ganz zu Salpetersäure oxydirt werden, sondern gleichzeitig einen die Vegetation fördernden Einfluss aus dem Grunde ausüben, dass sich bei ihrer Fäulniss jene complicirtere stickstoffhaltige Nahrung bildet.

Ueber die Constitution einiger aus dem Oxalsäureäther entstehenden Verbindungen,

von A. Geuther.

Frankland (*Centralbl. 1863. S. 774.*) hat vor einiger Zeit durch die Einwirkung von Zinkäthyl auf Oxalsäure-Aether und nachherigen Zusatz von Wasser die Aetherverbindung einer Säure erhalten, welche die Zusammensetzung der Leucinsäure besitzt. Er hat dieselbe auch Leucinsäure genannt, ohne jedoch die Identität beider nachgewiesen zu haben. Er hat dann weiter in Gemeinschaft mit Duppa gefunden, (*Centralbl. 1865. S. 721*) dass die nämliche Verbindung entsteht, wenn man an Stelle des Zinkäthyls bei der Reaction ein Gemenge von Iodäthyl und amalgamirtem Zinke anwendet, also so zu sagen das Zinkäthyl erst bei der Reaction entstehen lässt. Bei Anwendung von Iodmethyl und Oxalsäure-Aether erhielten sie den Aether einer von der vorigen um $2\,CH_2$ abweichenden Säure, die sie „Dimethoxalsäure" nannten. Wandten sie dagegen ein Gemisch von oxalsaurem Methyläther und Iodäthyl an, so entstand der Methyläther der zuerst erhaltenen Säure (*Centralbl. 1865. S. 722*), während dagegen bei der Anwendung von oxalsaurem Aethyläther und einem Gemische von Iodäthyl und Iodmethyl die Aethylätherart einer Säure entstand, welche nur CH_2 weniger, als die sog. Leucinsäure, und CH_2 mehr als die Dimethoxalsäure enthielt, die „Aethomethoxalsäure" nämlich.

Dieselben beiden Chemiker haben nun in neuester Zeit die Einwirkung des Phosphorchlorürs auf die Aether dieser drei Säuren untersucht (*Centralbl. 1865. S. 929*) und dabei die Aether von drei neuen Säuren erhalten, welche durch Austritt von je 2 Mgt. Wasser aus jenen entstehen und demnach die Zusammensetzung der „Aethylcrotonsäure", der „Methylakrylsäure" und der „Methylcrotonsäure" besitzen. Sie

halten dafür, dass diese Säuren wirklich das sind, was die von ihnen für sie gewählten Namen ausdrücken. Bei dieser Gelegenheit haben sie auch ein Synonym für die von ihnen früher nur Leucinsäure benannte Säure eingeführt: „Diäthoxalsäure".

Die genannten Chemiker sind der Ansicht, dass die Diäthoxalsäure (Leucinsäure), die Aethomethoxalsäure und die Dimethoxalsäure substituirte Oxalsäuren sind, in der Art, dass für 1 Mgt. Sauerstoff (O = 16) zwei Alkoholradicale eingetreten seien. Sie betrachten diese Säuren als „Säuren der Milchsäure-Reihe" und geben ihnen folgende Formeln:

Oxalsäure.	Milchsäure.	Diäth-oxalsäure.	Aethometh-oxalsäure.	Dimeth-oxalsäure.
$C_2\begin{cases} O \\ OH \\ \hline O \\ OH \end{cases}$	$C_2\begin{cases} H \\ CH_3 \\ OH \\ \hline O \\ OH \end{cases}$	$C_2\begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ OH \\ \hline O \\ OH \end{cases}$	$C_2\begin{cases} C_2H_5 \\ CH_3 \\ OH \\ \hline O \\ OH \end{cases}$	$C_2\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ OH \\ \hline O \\ OH \end{cases}$

Wenn man nun aber der Milchsäure (Oxypropionsäure) die obige Formel beilegt, wie Frankland und Duppa es thun, so müssen die wirklich homologen Säuren von dieser, nämlich die Glykolsäure (Oxyessigsäure), die Oxybuttersäure und die Leucinsäure (Oxyvaleriansäure) doch nothwendigerweise (wenigstens nach Art der Glieder aller übrigen homologen Reihen) die folgenden Formeln erhalten:

Glycolsäure.	Milchsäure.	Oxybuttersäure.	Leucinsäure.
$C_2\begin{cases} H \\ H \\ OH \\ \hline O \\ OH \end{cases}$	$C_2\begin{cases} H \\ CH_3 \\ OH \\ \hline O \\ OH \end{cases}$	$C_2\begin{cases} H \\ C_2H_5 \\ OH \\ \hline O \\ OH \end{cases}$	$C_2\begin{cases} H \\ C_3H_7 \\ OH \\ \hline O \\ OH \end{cases}$

Es kann demnach die Diäthoxalsäure oder sog. Leucinsäure, wenn ihr die obige von Frankland und Duppa beigelegte Formel wirklich zukommen sollte, nicht identisch sein mit der wahren Leucinsäure, wie denn auch Frankland und Duppa den Beweis der Identität beider, obwohl sie den Namen Leucinsäure für die Diäthoxalsäure noch in ihrer letzten Publication beibehalten haben, schuldig geblieben sind.* Das ist der erste dunkle Punkt in ihrer Betrachtungsweise.

Die von ihnen für die Diäthoxalsäure gebrauchte Formel würde dieselbe vielmehr als eine von der Oxybuttersäure abgeleitete Säure, als eine Aethyloxybuttersäure darstellen, sowie die Aethomethoxalsäure und die Dimethoxalsäure als Abkömmlinge der Milchsäure, nämlich als

* Wenn Frankland so fortfährt, wie er es schon bei anderer Gelegenheit gethan hat und die gleichen Namen blos metameren Verbindungen beilegt, so wird eine babylonische Sprachverwirrung in unserer Nomenclatur nothwendige Folge sein. Das solche Art der Benennung wissenschaftlich ungerechtfertigt und verwerflich ist braucht wohl nur einfach ausgesprochen zu werden.

eine Aethylmilchsäure und eine Methylmilchsäure zu betrachten sein würden. Da nun aber die Aethomethoxalsäure mit der von WURTZ (*Centralbl. 1861. S. 661*) dargestellten Aethylmilchsäure nur metamer und nicht identisch ist, weil der Aether der Aethylmilchsäure bei 156°,5, der Aether der Aethomethoxalsäure aber bei 165°,5 siedet, so müsste neben den gewöhnlichen Aethersäuren der Milchsäure-Reihe noch eine andere Reihe metamerer Verbindungen existiren, zu der eben die von FRANKLAND und DUPPA dargestellten Säuren gehören würden.

Gesetzt, dem wäre so, wie käme es aber dann, dass die Diäthoxalsäure, das hiesse ein Abkömmling der Oxybuttersäure, und die Aethomethoxalsäure, dass hiesse ein Abkömmling der Milchsäure, bei der Behandlung mit Phosphorchlorür Säuren erzeugten, welche als Abkömmlinge der Crotonsäure aufzufassen wären, während dagegen die Dimethoxalsäure, das hiesse auch ein Abkömmlung der Milchsäure, bei gleicher Behandlung einen Abkömmling der Akrylsäure bildete? Es ist das der zweite dunkle Punkt in dieser Betrachtungsweise.

FRANKLAND und DUPPA führen keinerlei Beweise an, dass die von ihnen „Aethylcrotonsäure", „Methylcrotonsäure" und „Methakrylsäure" genannten Säuren auch wirklich diese Säuren sind, denn damit, dass beim Erhitzen mit Kalihydrat die erstere Buttersäure und Essigsäure, die zweite Propionsäure und Essigsäure, und die dritte Propionsäure und wie wahrscheinlich Ameisensäure liefert, ist kein Beweis geführt. Man weiss wohl, dass die Crotonsäure unter gleichen Umständen Essigsäure allein, die Akrylsäure dagegen Essigsäure und Ameisensäure liefert, man weiss aber noch nicht, wie sich die wirkliche Aethyl- oder Methylcrotonsäure, wie sich die wirkliche Methylakrylsäure dabei verhält. Die obigen Zersetzungsproducte stellen nur eine mögliche Art ihrer Zersetzung dar, eine andere z. B. könnte die sein, dass die wirkliche Aethylcrotonsäure nur Essigsäure (3 Mgte), die wirkliche Methylcrotonsäure dagegen Essigsäure (2 Mgte) und Ameisensäure (1 Mgt.), und die wirkliche Methylakrylsäure ebenso Essigsäure (1 Mgt.) und Ameisensäure (2 Mgte) bildete. Dass die weiteren Speculationen von FRANKLAND und DUPPA, welche auf diesem noch so unsicheren Fundamente fussen, mindestens ebenso unsicher sein müssen, leuchtet ein.

Eine wie dem Verf. scheint viel wahrscheinlichere Auffassungsweise der von FRANKLAND und DUPPA dargestellten Säuren und ihrer Abkömmlinge erhellt aus folgender Betrachtung. Man weiss durch die Versuche von FR. SCHULZE (*Centralbl. 1862. S. 609 u. 753*), dass die Oxalsäure durch einen Reductionsprocess in Glykolsäure verwandelt werden kann. Findet nun gleichzeitig ein äthylirender oder methylirender Hergang statt, so lässt sich denken, dass dabei äthylirte oder methylirte Glykolsäuren entstehen können. Die Einwirkung des Zinkäthyls, resp. des Iodäthyls und Zinks auf den Oxalsäureäther kann ohne Zweifel als ein solcher äthylirender Reductionsprocess aufgefasst, und das daraus hervorgehende Product, der sog. Diäthoxalsäureäther (Leucinsäureäther), als der Aether einer Aethylglykolsäure, und zwar als Diäthylglykolsäure-Aether betrachtet werden.

Diäthoxalsäure	=	Diäthylglykolsäure
$C_6H_{12}O_6$	=	$C_2H_3(C_2H_5)_2O_6$

$$2\left[C_2\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\\O_2H\\\hline O_2\\O_2H\end{cases}\right] = \begin{matrix}CH_2, CO_2\\CO_2, CO_2, H_2O_2\\(C_2H_4)_2\\(C_2H_4)_2\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}H_2O_2\\H_2O_2\end{matrix}$$

Die Dimethoxalsäure wird dann zu Dimethylglykolsäure ($C_4H_8O_6 = C_2H_3(CH_3)_2O_6$), die Aethomethoxalsäure zu Aethylmethylglykolsäure ($C_5H_{10}O_6 = C_2H_3(C_2H_5)(CH_3)O_6$). Nach dieser Auffassungsweise würde die Diäthoxalsäure nichts Anderes sein, als die correspondirende Verbindung der von Fischer und dem Verf. dargestellten Diäthylglyoxylsäure (Aetherglyoxylsäure).

Welche Constitution aber bei dieser Auffassungsweise den durch Phosphorchlorür entstehenden Säuren zukommen müsse, ergiebt sich aus folgender Betrachtung. Die Einwirkung des Phosphorchlorürs beruht auf einer Entziehung von Wasser, und zwar gehen von 1 Mgt. Säure, bei Annahme der einfachen Formeln, 2 Mgte. Wasser fort. Dieses Wasser kann nur die Glykolsäuregruppe liefern, und dabei nach folgender Gleichung:

$$C_2H_4O_6 - 2HO = C_2H_2O_4$$

in eine Säure übergehen, welche ihrer Zusammensetzung nach als das niedrigste Glied in der Oelsäure-Reihe betrachtet werden könnte. Die sog. Aethylcrotonsäure würde, im Sprachgebrauche der Radicaltheorie, die Diäthylsäure, die sog. Methylcrotonsäure, die Aethylmethylsäure, und die sog. Methakrylsäure die Dimethylsäure von eben dieser Säure sein.

Säure aus Glykolsäure	$= C_2H_2O_4$	$= C_2H_2O_4$
Aethylcrotonsäure	$= C_6H_{10}O_4$	$= C_2(C_2H_5)_2O_4$
Methylcrotonsäure	$= C_5H_8O_4$	$= C_2(C_2H_5)(CH_3)O_4$
Methakrylsäure	$= C_4H_6O_4$	$= C_2(CH_3)_2O_4$

Nach der vom Verf. angewandten Betrachtungsweise würde ihre Constitution durch die folgenden Formeln ausgedrückt werden:

Säure aus Glykolsäure	Sog. Aethylcrotonsäure	Sog. Methylcrotonsäure	Sog. Methakrylsäure
$C_2O_2\begin{cases}HO\\HO\end{cases}$	$C_2O_2\begin{cases}HO\\C_2H_4\end{cases}HO$	$C_2O_2\begin{cases}HO\\CH_2\end{cases}HO$	$C_2O_2\begin{cases}HO\\CH_2\\CH_2\end{cases}HO$

Die Zersetzungsproducte mit Kalihydrat würden auf folgende Weise entstehen. Die Gruppe C_2O_2 bildet unter Aufnahme von Wasserstoff CO_2 und CH_2, der letztere Kohlenwasserstoff tritt im Momente seines Entstehens mit dem einen C_2H_4, resp. CH_2 zusammen, C_3H_6, resp. C_2H_4 bildend, also die in der Buttersäure und Propionsäure enthaltenen Kohlenwasserstoffgruppen, welche nun mit dem CO_2 und dem Wasser eben diese Säure bilden, während das andere C_2H_4, resp. CH_2, durch Sauerstoffaufnahme in Essigsäure, resp. Ameisensäure, übergeht.

$$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}HO\\HO\\HO\end{matrix} + 4HO = C_3H_6, CO_2\left\}\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right. + C_2H_4O_4 + H_2$$

$$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\C\ H_2\\C_2H_4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}HO\\HO\\HO\end{matrix} + 4HO = C_2H_4, CO_2\left\}\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right. + C_2H_4O_4 + H_2$$

$$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\C\ H_2\\C\ H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}HO\\HO\\HO\end{matrix} + 4HO = C_2H_4, CO_2\left\}\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right. + C\ H_2O_4 + H_2$$

Dabei wird mit FRANKLAND und DUPPA die Voraussetzung gemacht, dass die wirkliche Buttersäure und Propionsäure neben Essigsäure und Ameisensäure hier auftreten (was aus der Analyse eines Silber- oder Barytsalzes noch nicht folgt), und nicht etwa mit diesen nur metamere Säuren, in welchen sich die Kohlenwasserstoffgruppen noch nicht zu einem einheitlichen Kohlenwasserstoffe verschmolzen hätten.

Es mag vorläufig die Mittheilung dieser Ansicht genügen; Versuche, welche im Gange sind, werden bald darüber entscheiden.

(*Jenaische Zeitschr. Bd. 2. S. 483.*)

Ueber Pyrophosphodiamidsäure,

von J. H. GLADSTONE.

Die schnelle Bildung von pyrophosphamidsaurem Eisenoxyd aus einer sauren Lösung eines pyrophosphodiamidsauren Salzes bietet ein sehr gutes Mittel zur Erkennung dieser Substanz dar. Hat man ein unlösliches Salz, so muss man es zuerst mit kalter verdünnter Schwefelsäure auflösen oder zersetzen, oder man muss, falls man eine Lösung vor sich hat, dieselbe am besten mit Schwefelsäure stark sauer machen. Zu dieser Lösung setzt man ein Paar Tropfen einer Eisenoxydlösung, hinreichend, um die Lösung deutlich röthlich zu färben, und erhitzt. Die Gegenwart von Pyrophosphodiamidsäure zeigt sich alsdann sehr schnell dadurch, dass die Flüssigkeit sich trübt und bald sich mit weissen Flocken von pyrophosphamidsaurem Eisenoxyd erfüllt. So viel dem Verf. bekannt ist, lässt sich keine andere Eisenoxydverbindung von ähnlichem Aussehen auf diese Weise durch Erhitzen einer stark sauren Lösung darstellen; dass der Niederschlag wirklich aus pyrophosphamidsaurem Eisenoxyde besteht, kann man jedoch ferner noch durch seine Löslichkeit in Ammoniak beweisen. Die stattfindende Reaction lässt sich durch folgende Gleichung darstellen: $P_2N_5H_6O_5 + F_2Cl_3 + 2H_2O = P_2NH_2F_2O_6,H_2O + NH_4Cl + 2HCl$.

Die anderen Amide der Pyrophosphorsäure, die mehr Ammoniak enthalten, geben dieselbe Reaction, wobei nicht zu entscheiden ist, ob sie erst in den Zustand der Diamidsäure übergehen. So giebt z. B. die

schwache wässrige Lösung, die man erhält, wenn man Pyrophosphotriamidsäure mit heissem Wasser behandelt, dieselbe Reaction. Die beinahe vollständige Unlöslichkeit der letzteren und die Löslichkeit der Diamidsäure machen jedoch hier eine Verwechselung unmöglich. Es existiren jedoch zwei Substanzen, oder zwei Modificationen ein und derselben Substanz, die ihrer Zusammensetzung nach intermediär zwischen der Diamid- und der Triamidsäure sind, und die mit der grösten Leichtigkeit pyrophosphamidsaures Eisenoxyd geben, und es ist deshalb erforderlich, einige Mittel zu ihrer Unterscheidung zu besitzen. Ihre Salze scheinen im Allgemeinen weniger löslich als die pyrophosphodiamidsauren Salze zu sein, es giebt jedoch noch ein viel schärferes Trennungsmittel, das sich auch zur quantitativen Trennung benutzen lässt. Pyrophosphodiamidsäure ist sowohl in Wasser, als auch in Alkohol sehr leicht löslich. Die höheren Verbindungen aber werden aus ihren wässrigen Lösungen durch gewöhnlichen Weingeist ausgeschieden. Die alkoholische Lösung kann man dann durch die Reaction mit Eisen untersuchen, es ist jedoch gut, sie vorher mit dem gleichen Volumen Wasser zu verdünnen, ehe man sie erhitzt, um eine zur Umwandlung in Pyrophosphamidsäure genügend hohe Temperatur hervorbringen zu können.

Die Pyrophosphodiamidsäure lässt sich durch zahlreiche Reactionen darstellen, bei den meisten derselben entsteht jedoch nebenbei noch eine geringere oder grössere Menge einer höheren in Alkohol unlöslichen Verbindung. Die hauptsächlichsten, von dem Verf. schon früher angegebenen Methoden sind folgende: 1) die Zersetzung von Chlorphosphorstickstoff durch eine alkoholische Alkalilösung, oder selbst durch Einwirkung von Wasser; 2) die Sättigung von Phosphorsäureanhydrid mit trockenem Ammoniakgas; 3) die Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Phosphoroxychlorid bei niedriger Temperatur. Letztere beide Methoden lassen sich in einer Weise modificiren, die viel Mühe erspart, indem man nämlich statt trocknen Ammoniakgases die stärkste wässrige Lösung von 0,880 spec. Gew. anwendet. Man verbrennt Phosphor in einem grossen Gefässe, das etwas Ammoniak am Boden enthält; es bildet sich dabei eine weisse Masse mit, die unlöslich in Wasser und Säuren ist, die Lösung milchig macht und schwer von der das pyrophosphodiamidsaure Ammoniak enthaltenden Lösung zu trennen ist.

Wirft man Stücke von Phosphorpentachlorid in stärkste Ammoniakflüssigkeit, so tritt eine sehr heftige Reaction ein, so dass man kühlen muss. Eine unlösliche, flockige weisse Masse tritt in kleiner Menge auf, die die Reactionen von pyrophosphotriamidsaurem Ammoniak giebt, während die Lösung sauer gemacht und mit Eisenoxyd erhitzt, pyrophosphamidsaures Eisenoxyd liefert. Phosphorsäure wird merkwürdigerweise nicht dabei gebildet. Die quantitative Ausführung dieses Versuchs ergab folgende Resultate: 0,65 Grm. Phosphorpentachlorid gaben 0,035 Grm. Pyrophosphotriamidsaures Ammoniak und 0,305 Grm. Pyrophosphamidsaures Eisenoxyd. Auf Phosphor berechnet giebt dies

Phosphor der Pyrophosphotriamidsäure	0,0113 Grm.	oder 11,7 p. c.
- - Pyrophosphamidsäure	0,0762 - -	78,9 -
Verlust	0,0091 - -	9,4 -
Angewandter Phosphor	0,0966 - -	100,0

Zum grössten Theile ist dieser Verlust dem dichten Dampfe zuzuschreiben, der bei der Reaction entweicht. Ist die Ammoniaklösung nicht sehr stark, so sind phosphorsaures Ammoniak und Chlorammonium die einzigen Producte.

Sättigt man Phosphoroxychlorid mit trockenem Ammoniakgase bei einer höheren Temperatur von ungefähr 100°, so werden vier Moleküle des letzteren aufgenommen und auf Hinzufügung von Wasser entsteht ein Gemisch der unlöslichen Triamid- mit der löslichen Diamidsäure neben einer gewöhnlich nicht unbedeutenden Menge untermediärer Körper. Die Reaction vollzieht sich in zwei Absätzen, zuerst entsteht ein Amid des Phosphoroxychlorids: $PCl_3O + 4NH_3 = 2NH_4Cl + PN_2H_4ClO$ und letzteres erleidet durch Wasser eine weitere Zersetzung: $2PN_2H_4ClO + 3H_2O = P_2N_2H_6O_5 + 2NH_4Cl$.

Die Pyrophosphotriamidsäure wird durch längeres Kochen mit Wasser in Diamidsäure reducirt, noch leichter, wenn eine geringe Menge Salzsäure vorhanden ist. Löst man die Triamidsäure oder eins ihrer Salze in concentrirter Schwefelsäure unter kurzer Anwendung von Hitze, so giebt die dann mit Wasser verdünnte und neutralisirte Lösung keinen Niederschlag mehr, während sie mit Eisenoxyd die charakteristische Reaction der Diamidsäure liefert. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung $P_2N_3H_7O_4 + H_2SO_4 + H_2O = P_2N_2H_6O_5 + NH_4HSO_4$.

Erhitzt man Pyrophosphotriamidsäure auf 250° und behandelt die resultirende Masse mit Wasser, so erhält man neben anderen Zersetzungsproducten gleichfalls die Diamidsäure. Ebenso, wenn man die Substanz mit starker Schwefelsäure erhitzt, die man erhält, wenn man Phosphoroxychlorid mit trocknem Ammoniakgas bei 300° sättigt. Dieselbe ist von der Pyrophosphotriamidsäure unterschieden, und gab bei der Analyse Resultate, die von denen von Schiff's Phosphamid sehr verschieden waren. Sie braucht zu ihrer Lösung Hitze und offenbar eine stärkere Säure als die Pyrophosphotriamidsäure. Endlich entsteht Diamidsäure, wenn man Gerhardt's Phosphamid mit Schwefelsäure erhitzt: $2PN_2H_3O + H_2SO_4 + 3H_2O = P_2N_2H_6O_5 + 2NH_4SO_4$.

Die Pyrophosphodiamidsäure ist, wie der Verf. früher gezeigt hat, zweibasisch. Ihr Silbersalz ist z. B. $P_2N_2H_4Ag_2O_5$. Es ist dem Verf. jedoch nicht gelungen, ein Silbersalz mit nur einem Atome Silber darzustellen. Dagegen existiren sicherlich zwei Bariumsalze, von denen eins in Salzsäure löslicher ist als das andere. Trotzdem konnte auch hier nur mit Bestimmtheit das Salz $P_2N_2H_4Ba_2O_5$ nachgewiesen werden. Auch das Ammoniaksalz gab bei der Analyse die Formel $P_2N_2H_4(NH_4)_2O_5$.

Eine neutrale Lösung von pyrophosphodiamidsaurem Ammoniak

und von Chlorammonium giebt mit den löslichen Salzen von Silber, Barium und Zink Niederschläge, die zwei Atome Metall enthalten; mit Chlorstrontium und Chlorcalcium weisse flockige Niederschläge, die sich leicht in Säuren, nicht in Ammoniak lösen, mit Chlorcadmium und Manganchlorür ähnliche weisse Niederschläge, löslich in Säuren und Ammoniak; mit Kupfer und Nickelchlorid einen ähnlichen violetten, alle entweder in Säuren oder in Ammoniak löslich. Mit den Lösungen von Quecksilberchlorid, schwefelsaurem Eisenoxyd und Chromoxyd, Alaun, schwefelsaurer Magnesia oder mit weinsaurem Kali-Antimonoxyd erhält man keine Niederschläge. Eine schwach saure Lösung der Pyrophosphodiamidsäure giebt ferner einen weissen flockigen Niederschlag mit Bleilösung und einen ähnlichen mehr körnigen mit Zinnlösung, beide leicht löslich in Salpetersäure. Die Uranverbindung ist ausserordentlich leicht in Säuren löslich, und wie das Oxyd löslich in kohlensaurem Ammoniak.

Bei seinen neueren Versuchen hat der Verf. die Diamidsäure nie wieder in krystallinischer Gestalt erhalten können, und er vermuthet daher, dass sie in ganz reinem Zustande in ihren physikalischen Eigenschaften der Phosphorsäure sehr nahe kommt. (*Journal of the Chem. Soc. 2. Ser. Vol. IV. p. 290. July 1866.*)

Ueber die Absorption der Ackererde,

von W. Knop.

Nachdem die früheren Arbeiten von Rautenberg (*Centralbl. 1863. S. 129*) und von Heiden (*Centralbl. 1865. S. 129*) schon angedeutet hatten, dass der absorbirende Körper der Ackererde in der Masse enthalten sein müsse, die man gemeinhin mit dem Ausdrucke Thon bezeichnet, schien es dem Verf. von Wichtigkeit folgende Salze: 1) Kalkerdealuminat, 2) Talkerdealuminat, 3) künstlich dargestelltes wasserhaltiges Silicat von Kalk, 4) künstlich dargestelltes wasserhaltiges Silicat von Talkerde, 5) künstlich dargestelltes wasserhaltiges Silicat von Thonerde, 6) künstlich dargestelltes wasserhaltiges Silicat von Eisenoxyd, 7) einige natürliche wasserhaltige Silicate, 8) stark basische künstlich dargestellte wasserhaltige Silicate, 9) die Humate von der Kalk-, Talk- und Thonerde, 10) die phosphorsaure Thonerde, 11) die gallertartige Kieselsäure, 12) die an der Luft getrocknete vorher gallertartige Kieselsäure, 13) das Thonerdehydrat, 14) das Eisenoxydhydrat auf ihr Verhalten zu den Lösungen der einzelnen pflanzenernährenden Salze und deren Gemische zu untersuchen. Als der Verf. nun schliesslich seine Resultate verglich, zeigten sich sowohl zwischen den verschiedenen Versuchen, wie auch zwischen den Resultaten des Verf. und denen die gleichzeitig Pochwissnew erhielt, der auf des Verf. Veranlassung über das Verhalten der russischen Schwarzerde zu allen pflanzenernährenden Salzen eine ausführliche Untersuchung unternommen hatte, solche Abweichungen und Widersprüche, dass jeder weitere

Versuch, die Absorption aus der Gegenwart wasserhaltiger Silicate zu erklären, für illusorisch betrachtet werden musste. Bei alledem hatte der Verf. die ganze Reihe der im Thon vorkommenden Körper einzeln behandelt, und es blieb jetzt nur noch übrig zu untersuchen, ob etwa die gleichzeitige Gegenwart von zweien der in der obigen Tabelle verzeichneten Verbindungen unentbehrlich sei. Die in dieser Richtung unternommenen Untersuchungen haben nun schliesslich zu dem Resultate geführt, dass Thonerdehydrat oder Eisenoxydhydrat einerseits und fein vertheilte Silicate, wasserfreie wie wasserhaltige, selbst die in Wasser gelöst gewesene, an der Luft getrocknete Kieselsäure andererseits zusammen wirken. Kalisalze geben ihre Säure an Thonerdehydrat und Eisenoxydhydrat ab, es bilden sich dabei die diesen Oxyden eigenthümlichen, in Wasser unlöslichen, aber durch Wasser zersetzbaren basischen Salze, während das Kali gebunden wird: 1) von in Wasser unlöslichen, wasserfreien wie wasserhaltigen Silicaten und in sehr geringem Grade auch von der amorphen Kieselsäure, 2) von phosphorsaurer Thonerde.

Die Phosphorsäure wird von jedem leicht zersetzbaren Silicate, besonders von kohlensaurem Eisenoxyd und kieselsaurer Thonerde, von Aluminaten und Humaten, deren Basen mit dieser Säure ein unlösliches Salz bilden, gebunden.

Thonerdehydrat und Eisenoxydhydrat allein haben die Gesammtwirkung einer Ackererde keineswegs, und eben so wenig die wasserhaltigen Silicate, Aluminate und basischen Salze der Thonerde für sich allein.

Mit Way, Rautenberg und Heiden kommt der Verf. demnach zu dem Schlusse, dass die Salze durch chemisches Binden und nicht durch Flächenattraction in der Ackererde zerlegt werden. Dieses Binden der Säuren und Basen geschieht aber, abweichend von der Ansicht der drei erst genannten Chemiker, durch den doppelten Einfluss der Hydrate $R_2O_3 + xHO$ und der kieselsauren und phosphorsauren Salze. Jene Hydrate binden die Säuren, die Silicate und phosphorsaure Thonerde die Basen.

Aus der Lösung des phosphorsauren Kalis nehmen Eisen- und Thonerdealuminate Phosphorsäure und Kali auf.

Mit der Annahme, dass Thonerdehydrat und Eisenoxydhydrat bei gleichzeitiger Anwesenheit von einem Thonerdesilicate, sei dieses ein einfaches oder ein Doppelsilicat, die in der Bodenflüssigkeit gelösten Salze zersetzen und in deren Basen und Säuren sich theilen, stehen sämmtliche von Pochwissnew bei der Schwarzerde gefundenen Thatsachen nicht blos qualitativ, sondern auch quantitativ im Zusammenhange, und auch Rautenberg, obgleich derselbe schliesslich die Wirkung der Ackererde auf den Gehalt an wasserhaltigen Silicaten zurückführte, bringt durch seine Versuche eine Bestätigung dieser Ansicht bei (vergl *Centralbl. 1863. S. 106.* und folg.), indem er sagt „Es findet demnach eine beachtenswerthe Uebereinstimmung der gefundenen und der (nach dem Eisenoxyd- und Thonerdehydratgehalte) berechneten absorbirten Menge statt, so dass es scheint, als hätten Thonerde und

Eisenoxyd die absorbirende Wirkung allein ausgeübt, und sei somit diese Eigenschaft der Ackererde allein von diesen Substanzen abhängig." Durch spätere Versuche wurde indess RAUTENBERG auf die alte Ansicht von WAY, dass die Absorptionerscheinung von der Gegenwart gewisser wasserhaltiger Silicate abhängig sei, zurückgeführt, und schliesst folgendermaassen: „Die merkwürdige Proportionalität, die sich zwischen der absorbirten Menge und dem Eisenoxyd- und Thonerdehydratgehalte verschiedener Erden bei den früheren Versuchen herausstellte, lässt sich nur so erklären, dass die benutzten Erdproben zufällig ein wasserhaltiges Silicat von ähnlicher Zusammensetzung enthielten; mit der Menge des Silicats und demzufolge mit der Zunahme an Eisenoxyd und Thonerde stieg die Absorption, wodurch dann eine gewisse Regelmässigkeit zwischen der letzteren und jenen beiden Körpern sich zeigen musste." (*Centralbl. 1863. S. 143.*) (*Landwirthsch. Versuchstationen. Bd. VII. Nr. 1. S. 54. 1865.*)

Kleine Mittheilungen.

Ueber das Verhalten von Glaubersalzlösungen bei Temperaturerniedrigungen von Dr. LINDIG in Schwerin. Wenn man eine Glaubersalzlösung — gleichviel ob gesättigt oder nicht — langsam abkühlen lässt, so zieht sie sich bei der Temperatur-Erniedrigung, so lange keine Krystallisation erfolgt, wie jeder andere Körper zusammen. Sobald indessen in der klaren Lösung die ersten Krystalle anschiessen, beginnt dieselbe, anstatt sich fernerhin zusammenzuziehen, sich im Gegentheile auszudehnen und zwar in demselben Maasse, in welchem die Krystallisation fortschreitet. Daraus ergiebt sich offenbar, dass die Dichtigkeit der sich bildenden Krystalle geringer ist als die Lösung, aus der sie sich abscheiden. Ist nun schon dies Verhalten einer allmälig krystallisirenden Glaubersalzlösung auffällig und merkwürdig, so ist doch das Verhalten einer sogenannten übersättigten Lösung weit auffälliger und merkwürdiger. Wenn nämlich eine solche durch vorsichtige Behandlung bis auf 0° Grad abgekühlt und dann plötzlich zur Krystallisation gebracht wird, so zeigt der gebildete Krystallkuchen, der eine solide compacte Masse vorstellt, eine ausserordentliche Volumenzunahme und zeigt ausserdem bei weiterer Abkühlung bis gegen 10° unter Null eine mehr und mehr zunehmende Ausdehnung. Da bei diesem Zustande der ursprünglichen Lösung von einer Krystallausscheidung, wie vorhin, nicht die Rede sein kann, so scheint dieselbe (ähnlich wie das Wasser unter 4°) jenes Gesetz nicht zu befolgen, nach welchem sich sonst die Körper bei Temperaturerniedrigung zusammenziehen.

Um die betreffenden Versuche auszuführen, nimmt man einen Glaskolben von 60 C.-C. Inhalt, füllt denselben mit verschiedenen starken Lösungen von Glaubersalz in Wasser, schüttet eine dicke Schicht Petroleum darauf und schliesst den Kolben mittels eines durchbohrten Kautschuckpfropfens, durch welchen ein mit Papierscala versehenes, 30 Cent. langes Glasrohr bis an die Oeldeckschicht hinabreicht. Den Kolben setzt man in eine Kältemischung, resp. in warmes Wasser. Erfolgt dann die Krystallisation der eingeschlossenen Lösung nicht von selbst im günstigen Momente, so bringt man sie durch ein in das Rohr geworfenes Krystalltheilchen hervor. Der ganze Apparat lässt sich ähnlich wie ein Thermometer, nur in umgekehrter Weise, gebrauchen; er zeigt Temperaturwechsel von nicht zu geringer Dauer ziemlich empfindlich an. (*Pogend. Annal. Bd. 128. S. 157. Juni 1866.*)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 50. Neue Folge. 11. Jahrg. 3. October 1866.

Inhalt. Untersuchungen über einbasische Kohlenstoffsäuren: I. Ueber die Essigsäure. 1. Abhandlung. Von A. Geuther. — Ueber Bromcuminsäure, von A. Naquet und W. Longuinine. — Ueber Thalliumglas, von Lamy.

Untersuchungen über einbasische Kohlensäuren:

I. Ueber die Essigsäure.

1. Abhandlung.

Von A. Geuther.

Bereits vor 2 Jahren hat der Verf. über die hier folgende Untersuchung in den „*Nachrichten der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen 1863, S. 281*" kurze Mittheilung gemacht. Er berichtet jetzt ausführlicher darüber, nachdem jüngst von Wanklyn, dem obige Mittheilung ganz unbekannt geblieben sein muss, Angaben gemacht worden sind, welche mit denen des Verf. nicht übereinstimmen.

Wenn man von der Ansicht ausgeht, dass die richtigste Gruppirungsweise der Elemente in der Essigsäure durch die Formel:

$$\left.\begin{matrix}\text{CH}_2,\text{CO}_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\text{HO}\\\text{HO}\end{matrix}$$

veranschaulicht wird und demnach die folgenden Formeln die richtigen für die nächsten Abkömmlinge jener sind:

der Sauerstoffsalze: $\left.\begin{matrix}\text{CH}_2,\text{CO}_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\text{HO}\\\text{MO}\end{matrix}$

der Wasserstoffsalze: $\left.\begin{matrix}\text{CH}_2,\text{CO}_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\text{HO}\\\text{HO}\overset{\prime}{\overline{\text{W}}}\text{*}\end{matrix}$

des Amids: $\left.\begin{matrix}\text{CH}_2,\text{CO}_2\end{matrix}\right\}\text{H}_3\text{N}$

des Chlorürs: $\left.\begin{matrix}\text{CH}_2,\text{CO}_2\end{matrix}\right\}\text{HCl}$

---

* $\overset{\prime}{\overline{\text{W}}}$ = einsäurige Wasserstoffbasis, z. B.: NH_3; CC_2H_4 etc.

des Aldehyds: CH_4, CO_2
des Acetons: $\begin{pmatrix} CH_3 \\ CH_2 \end{pmatrix} CO_2$

so entsteht die Frage, ob das in den Salzen noch vorhandene 1 Mgt. Wasser nicht auch durch Metalloxyde ersetzt werden könne?

Würden die Versuche eine verneinende Antwort ergeben, so würden die sauren Kohlenstoffverbindungen naturgemäss in zwei Gruppen zerfallen, in solche, welche durch Basen vertretbares und unvertretbares Wasser enthielten und solche, welche durch Basen vertretbares Wasser allein enthielten. Zu jener würde die Essigsäure, ihre Homologen und wohl die meisten der übrigen sauren Kohlenstoffverbindungen gehören, zu dieser ausser der Oxalsäure auch die Kohlensäure und einige aus dem Kohlenoxyd hervorgehende Säuren (Krokonsäure etc.). Diese letzteren würden es sein, welche den Kohlenstoff eng mit den übrigen säurebildenden Elementen verknüpften.

Verf. glaubte mit Hülfe des Natriums ein entscheidendes Resultat zu erhalten und liess dieses Metall zunächst auf schmelzendes essigsaures Natron einwirken. Diese Verbindung wird in der That unter Gasentwickelung zersetzt, allein es entstehen dabei zugleich mancherlei Nebenproducte, so dass es unmöglich schien, mit diesem Salze zu einem reinen und entscheidenden Resultat zu gelangen. Deshalb hat er ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Salz der Essigsäure, nämlich das Aethylensalz derselben oder, wie es gewöhnlich genannt wird, den Essigäther, zu den Versuchen benutzt. Derselbe war auf die gewöhnliche Weise dargestellt und wiederholten Rectificationen unterworfen worden, so dass er genau den für ihn angegebenen Siedepunkt 74° zeigte. Es wurden nun in einer tubulirten Retorte, deren Hals aufrecht gestellt und mit einem Kühlapparate verbunden war, auf denselben Natriumstückchen geworfen und ein Strom trocknen Wasserstoffgases dauernd darüber geleitet. Diese überzogen sich sogleich unter Wasserstoffgasentwickelung mit einem weissen voluminösen Salze, das sich in dem Maasse, als sie sich auflösten, vermehrte und allmälig den Essigäther in einen dicken Brei verwandelte. Nach und nach war eine bräunliche Färbung des Aethers eingetreten; überall, wo das Natrium darin sichtbar wurde, erschien seine Oberfläche nicht blank, sondern immer mit dem im Essigäther unlöslichen Salze überzogen. Nachdem eine beträchtliche Menge des festen Productes entstanden und das Natrium verschwunden war, wurde zur Untersuchung des ersteren der Essigäther aus dem Wasserbade so völlig als möglich abdestillirt, der bräunliche Retortenrückstand mit wasserfreiem Aether, worin der Farbstoff allein löslich war, gewaschen, abfiltrirt, das weisse Salz rasch ausgepresst und über Schwefelsäure im leeren Raume getrocknet. Die Analyse zeigte, dass es *wasserfreies essigsaures Natron* war.

Das braungefärbte ätherische Filtrat wurde nun im Wasserbade vom Aether und Essigäther befreit. Es blieb wenig eines braun gefärbten Oels zurück. Um davon mehr zu erhalten, wurde der vom essigsauren Natron abdestillirte Essigäther zum zweiten Male auf die näm-

liche Weise der Einwirkung des Natriums unterworfen. Anfangs fand wiederum über die ganze Oberfläche des Natriums die Bildung des weissen unlöslichen Salzes (unter allmäliger Bräunung der Flüssigkeit) statt, später jedoch hörte dieselbe auf, das Metall wurde blank und löste sich so unter Wasserstoffentwickelung vollkommen im Essigäther. Als dieser Zeitpunkt eingetreten war, wurde der noch unveränderte Essigäther wiederum abdestillirt und von Neuem der Einwirkung des Natriums unterworfen. Jetzt löste sich dasselbe darin, sogleich blank bleibend, vollkommen auf unter allmäliger Bräunung der Flüssigkeit.* In dem Maasse, als das Natrium verschwindet, verdickt sich die Flüssigkeit, verlangsamt sich die Einwirkung, so dass man durch gelindes Erwärmen dieselbe befördern muss. Wenn die verbrauchte Menge des Natriums 12 p. c. vom Gewichte des angewandten Essigäthers beträgt, ist sie so langsam geworden, dass man gut thut, mit dem weiteren Zugeben von Natrium aufzuhören, man lässt nun im Wasserstoffstrome erkalten. Der ganze Retorteninhalt erstarrt zu einer festen Krystallmasse; durch gelindes Erwärmen, zuerst im Wasserbade, wird sie wieder flüssig und kann nun von gewöhnlich ungelöst bleibenden geringen Krusten essigsauren Natrons durch den Tubulus der Retorte in ein oder mehrere wohlgetrocknete und mit gutschliessenden Korkstöpseln versehene Kochflaschen ausgegossen werden. Beim Erkalten erstarrt alles wieder zu einer strahlig krystallinischen Masse, die durch wiederholtes Auskochen mit wasserfreiem Aether fast völlig vom Farbstoff, der in Lösung geht, befreit werden kann. Es wird abfiltrirt, die weisse Krystallmasse rasch ausgepresst und über Schwefelsäure getrocknet. Aus dem ätherischen Filtrate, das gut verschlossen aufbewahrt werden muss, scheidet sich nach längerem Stehen noch mehr von der Verbindung ab, mit der ebenso verfahren wird. Da die entstandene Verbindung durch Wasser äusserst leicht verändert wird, so muss diese Waschungsoperation möglichst rasch ausgeführt werden. Da aber die Feuchtigkeit der atmosphärischen Luft vollkommen auszuschliessen unmöglich ist, so ist auch das so erhaltene Product stets mit dem durch Wasser entstehenden Zersetzungsproducte, dem kohlensauren Natron nämlich, sowie mit dem von seiner Bereitung her ihm beigemengten essigsauren Natron, in geringer Menge verunreinigt. Die durch die Analyse dieses unmittelbaren Productes erhaltenen Werthe müssen also nothwendig im Sinne dieser Verunreinigungen, hauptsächlich des essigsauren Natrons, gedeutet werden. Die Analyse des über Schwefelsäure im luftleeren Raume getrockneten, noch durch etwas Farbstoff gelblich gefärbten Salzes ergab: 26,4 p. c. Natron, 41,8 p. c. Kohlenstoff und 5,5 p. c. Wasserstoff. Ein weisseres Salz einer zweiten Darstellung: 24,2 p. c. Natron, 40,0 p. c. Kohlenstoff und 5,5 p. c. Wasserstoff. Die reine Verbindung würde demnach, da das hier verunreinigende essigsaure Natron mehr Natron (37,8 p. c.) und weniger Kohlenstoff (29,3 p. c.) und Wasserstoff

* Dieser so gereinigte Essigäther, der allein als vollkommen rein betrachtet werden kann, besitzt den corr. Siedepunkt 72°,68.

(3,7 p. c.) enthält, einen noch höheren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt und einen niedrigeren Natrongehalt ergeben haben.

Die oben erwähnte Eigenschaft der Verbindung, in Aether etwas löslich, und die Eigenschaft des essigsauren Natrons, darin unlöslich zu sein, wurde nun benutzt, beide zu trennen. Das durch Auskochen mit Aether nach dem Erkalten im Filtrate als weisse verfilzte Nadeln sich abscheidende Product wurde rasch abfiltrirt, ausgepresst und im leeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, sein Natrongehalt betrug: 19,3 p. c., während derjenige des vom Aether ungelöst gebliebenen Rückstandes sich auf 32,6 p. c. erhöht hatte. Die geringe Löslichkeit der Verbindung in reinem Aether aber gestattet in kurzer Zeit nicht wohl eine grössere Menge der Verbindung zu reinigen, was leichter auf folgende Weise geschieht: Man kocht das Salz längere Zeit mit einem Gemische von etwa 6 Theilen Aether und 1 Th. absolutem Alkohol, so dass nur wenig Aether dabei verdunstet, filtrirt in einen wohlgetrockneten Stöpselcylinder durch vorher getrocknete Trichter und Filter und fügt nun etwa ein gleiches Volum wasserfreien Aethers zu. Die Flüssigkeit trübt sich schwach, nach einiger Zeit sammelt sich das Trübende in Form von Flocken, die man durch abermalige rasche Filtration in einen zweiten Stöpselcylinder beseitigt. Nach und nach beginnt die Bildung schöner langer, meist concentrisch gruppirter Nadeln der reinen Verbindung. Sie wird rasch abfiltrirt, mit reinem Aether mehrmals kalt gewaschen, rasch ausgepresst und über Schwefelsäure im leeren Raume getrocknet.

Die Formel, welche sich aus den analytischen Resultaten für die Verbindung ableitet, ist: $\mathrm{C_6H_9,O_5,NaO_2}$ (gef. 46,2 C, 6,2 H, 21,9 NaO; ber. 47,4 C, 5,9 H, 20,4 NaO.)

Die Abweichung der gefundenen Mengen der Bestandtheile von den berechneten erklärt sich durch den Einfluss der Feuchtigkeit auf die Verbindung, welche sie in doppeltkohlensaures Natron, Aceton und Alkohol, wie sich weiter unten zeigen wird, zerlegt. Alle Umsetzungsproducte der Verbindung bestätigen diese Formel.

Bei der Einwirkung von Natrium auf Essigäther treten also 2 Mgt. des letzteren mit 2 Mgt. des ersteren in Wechselwirkung, es trennt sich davon 1 Mgt. Alkohol und kommt als Aethernatron und Wasserstoff zum Vorschein, entfernbar durch Waschen mit Aether, und in den zusammenbleibenden Rest tritt für 1 Mgt. Wasserstoff 1 Mgt. Natrium ein:

$$\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\mathrm{CH_2,CO_2}\\ \\ \end{array}\right\}\begin{array}{l}\mathrm{HO}\\ \mathrm{HO\,C_2H_4}\end{array}\\ \\ \left.\begin{array}{l}\mathrm{CH_2,CO_2}\\ \\ \end{array}\right\}\begin{array}{l}\mathrm{HO}\\ \mathrm{HO\,C_2H_4}\end{array}\end{array} + 2\,\mathrm{Na}\right\} = \left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\mathrm{C_2H_4}\\ \\ \end{array}\right\}\begin{array}{l}\mathrm{HO}\\ \mathrm{NaO}\end{array} + 2\,\mathrm{H}\\ \\ + \left.\begin{array}{r}\mathrm{CH_2\,CO_2}\\ \mathrm{CH_2\,CO_2}\\ \mathrm{C_2\,H_4}\end{array}\right\}\begin{array}{l}\mathrm{HO}\\ \mathrm{NaO}\end{array}\end{array}\right.$$

Das somit neben dem Natronsalze entstehende Aethernatron musste in der ätherischen Lösung enthalten sein und konnte durch Zersetzung mit Wasser als Natron und Alkohol erhalten, und so nachgewiesen werden. Zu dem Ende wurde die von der noch nachträglich entstandenen

Krystallisation des Natronsalzes durch Filtration getrennte ätherische Flüssigkeit im Wasserbade vom Aether resp. geringen Mengen Essigäther befreit und die zurückbleibende in der Kälte feste Salzmasse, die keinen Geruch nach Essigäther mehr zeigte, mit Wasser übergossen und destillirt. Das Destillat bestand aus Wasser, viel Alkohol und verhältnissmässig wenig Aceton. Es wurde zunächst durch mehrfache Destillationen aus dem Wasserbade vom grössten Theile des Wassers befreit, sodann mehrmals mit Chlorcalcium destillirt und später für sich mit eingesenktem Thermometer fractionirt. Das zwischen 50° und 60° Uebergegangene gab bei der Analyse Zahlen, welche einem mit etwas Alkohol verunreinigten Aceton entsprechen:

Aceton.		Alkohol.
ber.	gef.	ber.
$C_3 = 62,07$	59,9	$C_2 = 52,2$
$H_6 = 10,35$	10,7	$H_6 = 13,0$
$O_2 = 27,58$	—	$O_2 = 34,8$
100,00		100,0

Der Alkohol tritt hier als Zersetzungsproduct des Aethernatrons sowohl, als der anderen Natronverbindung, welche nothwendig ihrer Löslichkeit in Aether halber dem Aethernatron beigemengt sein musste, auf, das Aceton kann allein der letzteren angehören. Die braune wässrige Lösung reagirt stark alkalisch, enthält ausser freiem Natron kohlensaures und essigsaures Salz, nebenbei noch wenig eines durch Schütteln mit Aether ausziehbaren Oels und wenig einer Natronverbindung, die auf Zusatz von Säure unter Trübung zersetzt wird. Diese Trübung entsteht durch einen mittels Aether ebenfalls ausziehbaren ölförmigen Körper. Beide Oele bleiben nach dem Verdunsten des Aethers braun und dick zurück, sie scheinen Nebenvorgängen, vielleicht einer Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft, ihre Entstehung zu verdanken. Die Menge derselben ist verhältnissmässig sehr gering. Ich habe sie nicht weiter untersucht.

Die im Aether schwerlösliche, oben ihrer Zusammensetzung nach bestimmte Natronverbindung, die der Verf. früher Di-methylencarbonäthernatron genannt hat, ist, wie der weitere Verlauf der Untersuchung gelehrt hat, nichts Anderes, als das Natronsalz einer neuen Säure, die er *Aethylendimethylencarbonsäure* nennt, indem der Verf. das Kohlenoxyd als „*Carbon*“ ($= CO_2$), die Ameisensäure als „*Carbonsäure*“ ($= \overset{CO_2}{HO}\}HO$), die Essigsäure als „*Methylencarbonsäure*“ ($= \overset{CH_2, CO_2}{HO}\}HO$), die Propionsäure als „*Aethylencarbonsäure*“ ($= \overset{C_2H_4, CO_2}{HO}\}HO$), u. s. f. bezeichnet, sowie den Methylalkohol als „*Methylenalkohol*“ ($= \overset{CH_2}{HO}\}HO$), den Aethylalkohol als „*Aethylenalkohol*“ ($= \overset{C_2H_4}{HO}\}HO$) etc. Im Sprachgebrauche der Radicaltheorie

würde diese Säure *Aethyldiessigsäure* oder *Aethyldiacetsäure* zu benennen sein, die Liebhaber der Substitution können sie als eine Essigsäure betrachten, in der ein Wasserstoff durch Aethyl, ein anderer durch Acetyl ($= C_2H_3O_2$) substituirt ist.

Ehe der Verf. zur Betrachtung der Säure selbst und ihrer Darstellungsweise aus dem Natronsalze übergeht, gedenkt er noch der Zersetzung welche das letztere durch Wasser erleidet. Es wurden 20 Grm. des unmittelbar erhaltenen, mit Aether bis zur völligen Weisse gewaschenen, aber nicht weiter gereinigten, vollkommen getrockneten Salzes in einem Kolben mit Wasser übergossen und der Destillation bei guter Kühlung unterworfen. Ausser einem flüchtigen, im Kühler langstreifig fliessenden Producte und Wasser trat noch Kohlensäure (beim Kochen) in beträchtlicher Menge auf, die durch Kalkwasser nachgewiesen wurde. Das wässrige Destillat wurde erst für sich wiederholt aus dem Wasserbade und dann über Chlorcalcium destillirt. Seine Menge betrug 10 Grm. Durch wiederholte Fractionen wurde es in ein bis 60° und ein bei 78° übergehendes Product zerlegt. Das letztere war noch etwas wasserhaltender Alkohol, wie die Analyse zeigte, das andere aber Aceton, wie seine Eigenschaften und die Analyse lehrt. Beide Körper waren etwa in gleicher Menge entstanden:

	ber.	gef.
$C_3 =$	62,07	61,3
$H_6 =$	10,35	10,5
$O_2 =$	27,58	—
	100,00	

Dieses Aceton gab, mit einer alkoholischen Lösung von saurem schwefligsauren Ammoniak zusammengebracht, die für das Aceton charakteristischen Krystalle, mit Ammoniak allein eine in Wasser leicht lösliche, unkrystallinische Substanz vom Geruche des Acetonammoniaks und seiner Eigenschaft Silberlösung zu reduciren.

Die im Kölbchen nach der Destillation zurückbleibende wässrige Lösung reagirte stark alkalisch, sie wurde im Wasserbade zur völligen Trockne gebracht und mit abs. Alkohol ausgekocht. Es blieben ungelöst 6,13 Grm. weisses Salz, das nichts Anderes als kohlensaures Natron war, das in Lösung gegangene Salz, 2,5 Grm. betragend, wurde zur Entfernung einer geringen Menge von Farbstoff mit etwas Alkohol behandelt und dann, völlig weiss, analysirt. Es verlor nach dem Trocknen über Schwefelsäure, selbst beim Erhitzen auf 130° nicht mehr an Gewicht und ergab sich als essigsaures Natron.

Wird dies als eine, die angewandten 20 Grm. der Natronverbindung verunreinigende Beimengung betrachtet, wie es wohl als sicher anzunehmen ist, so würden diese alleinigen Zersetzungsproducte des Natronsalzes beim Kochen mit Wasser also sein: 1. Aceton, 2. Alkohol, 3. neutral. kohlensaures Natron und 4. freie Kohlensäure.

Das Natronsalz kann unter Aufnahme von Wasser alle diese Producte liefern, wie die folgende Gleichung zeigt:

$$2\left[\begin{matrix}CH_2,CO_2\\CH_2,CO_2\\C_2H_4\end{matrix}\begin{matrix}\}HO\\\}NaO\end{matrix}\right] + 6\,HO = \begin{cases} 2\left[\begin{matrix}CH_4\\(CH_2)\end{matrix}CO_2\right] + \begin{matrix}NaO\\NaO\end{matrix}\}CO_4 \\ +\ 2\left[\begin{matrix}C_2H_4\}HO\\\}HO\end{matrix}\right] + CO_4 \end{cases}$$

Die aus 20—2,5 Grm. = 17,5 Grm. des Natronsalzes nach dieser Gleichung sich berechnenden Mengen sind:

von Alkohol + Aceton		neutr. kohlens. Natron
12 Grm.	und	6,1 Grm.
Erhalten wurden: 10 „	„	6,13 „

ein Resultat, das vollkommen beweisend ist.

Aus diesem Verhalten des Natronsalzes erklärt sich nun vollkommen, wie früher bei der Zersetzung des erhaltenen Aethernatrons mit Wasser hat Aceton auftreten können, es stammte dies, sowie die beim Natron bemerkte Kohlensäure eben von etwas beigemengtem Salze her.

Aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur erleidet eine Lösung des Natronsalzes, wenngleich langsamer, dieselbe Zersetzung. Wird eine solche im möglichst concentrirten Zustande unter die Luftpumpe über Schwefelsäure gebracht, so geht die Verdunstung des Wassers nur langsam von Statten. Nach längerer Zeit erst bleibt eine krystallinische trockene Masse übrig, die nichts weiter als kohlensaures Natron ist, ohne jede Spur unveränderten Salzes. Unter diesen Umständen begreift es sich, wie nothwendigerweise im Sinne dieser Zersetzung die gefundenen analytischen Resultate des Natronsalzes von den berechneten abweichen mussten, so wie es der Fall war, da die Feuchtigkeit der Luft während der Reinigung, des Trocknens und Wägens das Salz verändert.

Die Aethylendimethylencarbonsäure (Aethyldiacetsäure) erhält man im freien Zustande aus dem unmittelbar erhaltenen, mit Aether gewaschenen, sonst aber nicht weiter gereinigten Natronsalze auf verschiedene Weise je in mehr oder grösserer Menge und mit verschiedenen anderen Verbindungen zusammen:

1. Durch Behandlung des Natronsalzes mit Chlorwasserstoffgas. — Leitet man trocknes Chlorwasserstoffgas über die in einer mit abwärts gebogener Spitze versehenen Röhre befindliche Natronverbindung, so erwärmt sich dieselbe unter vollständiger Absorption des Gases und es entsteht eine Flüssigkeit, welche durch gelinde Wärme im Salzsäurestrome vom gebildeten Chlornatrium abdestillirt wird. Das Destillat, welches zur Entfernung der absorbirten Chlorwasserstoffsäure mit wenig Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet wird, besteht nun aus 3 Substanzen, die leicht durch fractionirte Destillation zu trennen sind, nämlich aus Essigäther, aus unserer Säure und aus einer in geringer Menge vorhandenen weit über 200° destillirenden krystallinisch erstarrenden anderen Säure. Ist der Essigäther zwischen 60° und 80° übergegangen, so steigt das Thermometer rasch auf 160° und von da an langsamer bis 170°; hat es den Stand 200° erreicht, so ist nahezu Alles von unserer Säure übergegangen und der braune Rück-

stand besteht hauptsächlich aus der anderen festen Säure nebst Farbstoff. Durch wiederholte Rectificationen kann dieselbe völlig farblos, rein und vom constanten Siedepunkte 180°,8 (corr.) erhalten werden. Der Analyse nach kommt ihr die Formel: $C_6H_{10}O_6$ zu.

	ber.	gef.
C_6 =	55,4	55,4
H_{10} =	7,7	7,7
O_6 =	36,9	—
	100,0	

Die Zersetzung der Natronverbindung durch die Chlorwasserstoffsäure ist vollständig, so dass nur Kochsalz mit ganz wenig Farbstoff übrig bleibt. 0,322 Grm. der 24,2 p. c. Natron enthaltenden Verbindung liessen 0,1505 Chlornatrium zurück, was 24,8 p. c. Natron entspricht.

2. Durch Behandlung des Natronsalzes in wässriger Lösung mit Essigsäure. — Man fügt zu der unmittelbar bereiteten Lösung des Natronsalzes mit möglichst wenig Wasser in einem Stöpselcylinder die berechnete Menge von Eisessig und schüttelt darauf mehrmals mit gewöhnlichem Aether die Flüssigkeit durch und hebt den Aether ab. Nachdem der Aether im Wasserbade abdestillirt worden ist, bleibt die Säure mit wenig Essigsäure als Flüssigkeit übrig. Durch Rectification wird sie gereinigt. Es scheint dies die beste Methode zu ihrer Darstellung zu sein, denn aus 6 Grm. des Natronsalzes wurden 3 Grm. Säure ohne eigentlich andere Nebenproducte erhalten, eine Menge, wie sie bei keiner anderen Bereitungsweise erhalten worden ist.

3. Durch Erhitzung des Natronsalzes für sich im Kohlensäurestrom. — Wenn man das Natronsalz in einem Rohre mit ausgezogener, nach abwärts gerichteter Spitze, in einem Luftbade allmälig bis auf 180° erwärmt, während ein ganz langsamer Strom trockner Kohlensäure darüber geleitet wird, so destillirt eine farblose Flüssigkeit (bis 30 p. c. der angewandten Salzmenge) ab, die hauptsächlich aus der Säure, etwas Essigäther und Alkohol besteht. Es scheint, als wenn die Menge der Säure abhängig sei von der Anwendung einer nicht zu grossen Menge des Natronsalzes, von der langsamen Steigerung der Temperatur über 100° und von der Langsamkeit und Trockenheit des Kohlensäurestromes. Bei etwa 10 Grm. der angewandten Substanz wird das beste Resultat erzielt werden. Durch einfache Rectification des Destillates wird die Säure rein erhalten.

Der gleichzeitig mit entstandene Essigäther wurde nach mehrmaliger Rectification zur Entfernung des Alkohols mit Kochsalzlösung gewaschen, über Chlorcalcium rectificirt und das von 72—74° Uebergehende analysirt (gef. 54,1 C und 9,2 H; ber. 54,5 C und 9,1 H). Bei dieser Behandlung des Natronsalzes ist die dabei übergeleitete Kohlensäure ohne Einfluss, denn die Menge des Destillats plus der Menge des Rückstandes im Rohre ist gleich der angewandten Salzmenge. So wurden in einem Falle 8,45 Grm. Natronsalz angewandt, das Destillat

wog 2,01 Grm., der Rückstand im Rohre 6,32 Grm., in einem anderen Falle wurden verwandt 9 Grm. Natronsalz, das Destillat betrug 3 Grm., der Rückstand 6 Grm.

Dieser Rückstand im Rohre, der ein hellbraunes zusammengesintertes Aussehen angenommen hat, besteht nun aus kohlensaurem Natron, aus dem unverändert gebliebenen, dem Salze von Anfang an beigemengten essigsaurem Natron, braunen harzartigen Substanzen von saurer Natur und dem Natronsalze, einer festen, krystallisirbaren, gegen 260° überdestillirbaren Säure, der nämlichen, die bei der Einwirkung des Chlorwasserstoffgases auf das Natronsalz mit entstanden ist. Von diesen Producten soll später die Rede sein.

Die Aethylendimethylencarbonsäure ist also eine vollkommen farblose Flüssigkeit, die den corr. Siedepunkt 180°,8 besitzt, von dumpfen, obstartigem Geruche, der, wenn er verdünnt ist, an Erdbeeren erinnert. Ihr spec. Gew. beträgt bei + 5°: 1,03. Im vollkommen trocknen Zustande ist sie ohne Reaction auf Lackmus, sie dunstet davon einfach ab, jede Menge von Wasser aber, die dazu gebracht wird, verursacht eine starke Röthung. Dieses letztere Verhalten hat der Verf. früher von einer Zersetzung der Säure abgeleitet, da die im vorhergehenden erwähnten Eigenschaften mehr für eine Aetherart sprachen und der Verbindung, dieser Ansicht folgend, den Namen Dimethylencarbonsäure Aether (Diacetsäure-Aether) gegeben; er hat indess bei der fortgesetzten Untersuchung gefunden, dass sie wirklich eine Säure ist, da sie sich mit Basen einfach unter Wasseraustritt vereinigt. Das charakteristischste Verhalten, welches diese Säure oder die Lösung ihrer Salze zeigt, ist das zu einer neutralen Eisenchloridlösung. Dieselbe wird dadurch prächtig dunkelviolettroth (dunkelkirschroth) gefärbt und zeigt diese Färbung noch bei starker Verdünnung. Beim Kochen mit Wasser wird sie scheinbar nicht verändert, sie destillirt mit den Wasserdämpfen leicht über und erscheint wieder als Oel. Wird sie dagegen mit starken Säuren in wässriger Lösung erwärmt, wie z. B. mit Salzsäure oder mit starken Basen, z. B. Natronlauge oder Barythydrat, so löst sie sich rascher auf und zersetzt sich, wie es vom Natronsalze angegeben. Im ersteren Falle tritt dann eine reichliche Kohlensäureentwickelung ein, die auch beim nachherigen Erkalten fortdauert. Das Nämliche geschieht, wenn man eine concentrirte Lösung ihres Natronsalzes mit concentrirter Salzsäure im Ueberschusse versetzt. Ausser der Kohlensäure werden dann auch offenbar Alkohol und Aceton gebildet. Anders als das Verhalten des Natronsalzes ist das des weiter unten beschriebenen Kupfersalzes, beim Kochen desselben mit Wasser trennt sie sich einfach vom Kupferoxyde, sie nimmt an dessen Stelle 1 Mgt. Wasser auf und destillirt mit den Wasserdämpfen über. Ihr Kupfersalz verhält sich so ähnlich wie kohlensaures Kupferoxyd, das auch mit Wasser gekocht die Säure, freilich im wasserfreien Zustande, verliert. Wird sie aber mit Wasser im verschlossenen Rohre auf 150° erhitzt, so zersetzt sie sich vollkommen, es entsteht Kohlensäure, die starken Druck im Inneren des Rohres bedingt und jedenfalls Aceton und Alkohol nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}CH_2CO_2\\CH_2CO_2\\C_2H_4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix} + 2\,HO = \left(\begin{matrix}CH_4\\CH_2\end{matrix}\right)CO_2 + C_2H_4\left\}\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right. + CO_4$$

Der *Aethylendimethylencarbonsaure Baryt* (äthyldiacetsaurer Baryt), wird erhalten, wenn man zu der Säure vorsichtig Barytwasser fügt, bis sie gelöst und neutrale Reaction eingetreten ist. Die Flüssigkeit unter der Luftpumpe über Schwefelsäure rasch zur Trockne verdunstet, hinterlässt das Barytsalz als eine amorphe, farblose, ganz durchsichtige Masse, die beim nachherigen Auflösen in Wasser sich unter Zurücklassung kleiner Mengen kohlensauren Baryts wieder löst. Die filtrirte Lösung wieder so rasch eingedunstet, hinterlässt beim abermaligen Lösen in Wasser wieder kohlensauren Baryt. Es zersetzt sich also eine Lösung des Barytsalzes, wie eine Lösung des Natronsalzes, schon bei gewöhnlicher Temperatur. Rascher geschieht dies hier wie dort beim Kochen der Lösung, es trübt sich dann die Flüssigkeit unter Abscheidung von kohlensaurem Baryt.

Das *Aethylendimethylencarbonsaure Kupferoxyd* (äthyldiacetsaures Kupferoxyd) ist ein durch seine Unlöslichkeit in Wasser und seine krystallinische Beschaffenheit charakteristisches Salz der Säure. Es entsteht in reinem Zustande, wenn man die eben bereitete Lösung des Barytsalzes mit einer ganz neutralen Lösung von essigsaurem Kupferoxyde so lange vermischt, als die Flüssigkeit keine oder nur eine schwachgrüne Färbung zeigt. Ein Ueberschuss von essigsaurem Kupferoxyde ist wegen der Löslichkeit des Salzes darin zu vermeiden. Es ist blassgrün, von deutlich krystallinischem Aussehen, und so lange es mit der Flüssigkeit in Berührung ist, atlasglänzend, unter dem Mikroskope zeigt es sich aus lauter langen, häufig concentrisch gruppirten Nadeln bestehend. Man erhält es als einen sonst gleich gearteten nur etwas blasser aussehenden Niederschlag, wenn man eine Lösung des ursprünglich erhaltenen Natronsalzes sogleich nach ihrer Bereitung mit essigsaurem Kupferoxyd vermischt, bis die Färbung der Flüssigkeit grünlich erscheint. So bereitet ist es nicht ganz rein, sondern enthält etwas kohlensaures Kupferoxyd beigemengt. Die Anwesenheit des letzteren in geringer Menge ist, wie die Analysen zeigen, auch bei dem aus dem Barytsalze bereiteten nicht ganz zu umgehen, da auch hier ein etwas geringerer Kohlenstoffgehalt gefunden wurde. Das Salz ist im Wasser unlöslich, wasserfrei und explodirt beim stärkeren Erhitzen. Der Kupfergehalt kann deshalb nicht durch unmittelbares Glühen bestimmt werden.

	ber.	gef. I.	gef. II.
C_6 =	44,8	39,9	42,5
H_9 =	5,6	5,5	5,8
O_5 =	24,9	—	—
CuO =	24,7	27,7	24,6
	100,0		

Das trockene Kupfersalz ist sehr voluminös und leicht, es kann

nur kurze Zeit auf 100° ohne Gewichtsverlust erhitzt werden, bei fortgesetztem langsamen Erhitzen über 100° hinaus erleidet es dauernd Gewichtsabnahme, ohne sein Aussehen wesentlich zu verändern, gegen 170° ist es etwa 65 p. c. leichter und mehr gelbgrün geworden und von etwas geschmolzenem Aussehen. Wird es im Röhrchen rascher erhitzt, so schmilzt es vollkommen, aber alsbald beginnt eine Zersetzung, die sich durch die Sublimation von weissen, wolligverfilzten nadelförmigen Krystallen bemerkbar macht. Der Verf. hat dieses Sublimat bis jetzt aus Mangel an Material noch nicht näher untersuchen können. Wird das Kupfersalz mit einer verdünnten wässrigen Säure übergossen, so wird es ölig, indem sich die Säure abscheidet und einen Theil des Salzes durch Umhüllung vor dem weiteren Zersetzen schützt. Beim Erwärmen löst sich Alles auf.

Bemerkenswerth ist das Verhalten des Kupfersalzes beim Kochen mit Wasser: es wird allmälig dunkler, während mit den Wasserdämpfen ein ölförmiger Körper übergeht, der sich in einer grösseren Menge wässrigen Destillates wieder löst. Durch wiederholte Destillationen (immer so lange als noch Oeltropfen erscheinen) wird es vom Wasser befreit, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Es besitzt der Hauptsache nach den Siedepunkt der Säure 180° und zeigt die charakteristische Reaction mit Eisenchlorid. Der von 170—180° übergegangene Theil wurde analysirt und gefunden: 51,0 C und 7,8 H. Da die Formel $C_6H_{10}O_{10}$ aber verlangt: 55,4 p. c. Kohlenstoff und 7,7 p. c. Wasserstoff, so glaubte der Verf., die Substanz sei noch mit einer kohlenstoffärmeren zweiten verunreinigt, und unterwarf sie abermals der Destillation, wieder das von 170—180° Uebergehende zur Analyse verwendend. Das Resultat indess blieb das nämliche, es wurden 51,0 Kohlenstoff und 7,9 p. c. Wasserstoff gefunden.

Welche Beimengung diese Abweichung der analyt. Resultate von den berechneten verursacht, kann der Verf. nicht sagen, da ihm nur wenig Material zu Gebote stand. Dass die erhaltene Substanz aber hauptsächlich unsere Säure ist, geht daraus hervor, dass sie sich gegen Barytwasser vollkommen wie sie verhält, und dass die Lösung des Barytsalzes mit essigsaurem Kupferoxyde dasselbe Kupfersalz der Form u. s. w. und auch dem Kupfergehalte nach lieferte. Es gaben nämlich: 0,0567 Grm. desselben 0,0140 Grm. = 24,7 p. c. Kupferoxyd, wie es die Formel verlangt.

Wenngleich darnach das Kupfersalz beim Kochen mit Wasser sich in Säure und Kupferoxyd zersetzt, so geschieht das doch nicht so, dass alle Säure des Salzes wieder erhalten werden kann; ein grösserer Theil zerfällt dabei, wie sonst, in Kohlensäure, Alkohol und Aceton, weshalb es unpraktisch ist, die Säure auf diese Weise darzustellen.

Fügt man bei der Darstellung des Kupfersalzes etwas mehr essigsaures Kupferoxyd zu, als zur Umsetzung nöthig ist, so erhält man ein schön maigrünes Filtrat, das vielleicht eine Doppelverbindung des äthylendimethylencarbonsauren mit dem essigsauren Kupferoxyde enthält, da sich ersteres in letzterem reichlich löst. Wird dieses Filtrat auf dem Wasserbade erwärmt, so scheidet sich eine grosse Menge

lensaures Kupferoxyd aus, indem flüchtige Substanzen entstehen. Es findet hierbei also leichter als bei reinem Kupfersalze die Zersetzung der Säure, dem Natronsalze analog, statt.

Die übrigen Metalloxydsalze der Aethylendimethylencarbonsäure scheinen bis auf das Silbersalz, welches sich beim Vermischen der Natronsalzlösung mit salpetersaurem Silberoxyd als ein weisser Niederschlag, der sich bald unter Schwärzung, auch bei Ausschluss des Lichtes zersetzt abscheidet, in Wasser löslich zu sein, da sie auf entsprechende Weise als Niederschläge nicht erhalten werden. Man sieht, dass in Bezug auf die Löslichkeit ihrer Salze unsere Säure der Essigsäure gleicht, die ebenfalls mit Silberoxyd und Kupferoxyd schwerlösliche, sonst aber leichtlösliche Salze bildet.

Das *Aethylendimethylencarbonsaure Aethylen* (äthyldiacetsaures Aethyl) ist leicht zu erhalten durch Wechselzersetzung des Natronsalzes mit Iodwasserstoff-Aethylen (Iodäthyl). Man setzt die beiden Substanzen, im Verhältnisse ihrer Mischungsgewichte im verschlossenen Rohre einer allmälig steigenden Temperatur, zuletzt 160—170°, während zweier Tage aus. Die erst lockere Natronverbindung zergeht allmälig, es bildet sich viel Flüssigkeit, während das feste Salz pulverförmig wird. Der Röhreninhalt wird nun mit Wasser geschüttelt, wodurch das feste Iodnatrium gelöst wird, während sich der ölförmige Inhalt auf die Oberfläche der Salzlösung begiebt. Nachdem man die Flüssigkeit entfernt hat, bringt man das Oel in eine Retorte, die man im Wasserbade erwärmt. Etwa vorhandenes überschüssiges Iodwasserstoff-Aethylen, als auch gebildetes essigsaures Aethylen wird dabei der Hauptsache nach verflüchtigt. Zur Entfernung des Farbstoffes wird dann der bräunliche Retorteninhalt mit eingesenktem Thermometer der Destillation entweder sogleich für sich unterworfen, oder erst mit Wasserdämpfen einmal überdestillirt, und nach dem Entwässern rectificirt. Das bei 195—196° Uebergehende ist die reine Verbindung; sie besitzt der Analyse zufolge die Formel:

$$\left.\begin{matrix}CH_2CO_2\\CH_2CO_2\\C_2H_4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}HO\\HO,C_2H_4\end{matrix}$$

	ber.	gef. I.	gef. II.
C_8 =	60,7	60,9	60,7
H_{14} =	8,9	9,1	9,0

Der Hergang verläuft also nach folgender einfacher Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}CH_2,CO_2\\CH_2,CO_2\\C_2H_4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}HO\\NaO\end{matrix} + C_2H_4,H\dot{I} = \left.\begin{matrix}CH_2,CO_2\\CH_2,CO_2\\C_2H_4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}HO\\HO,C_2H_4\end{matrix} + Na\dot{I}$$

Das reine Aethylensalz ist farblos, riecht eigenthümlich dumpfätherisch, besitzt den corr. Siedepunkt 198° und bei + 12° das spec. Gew. = 0,998. Sie ist etwas in Wasser löslich, in kaltem mehr als in warmem, weshalb sich ihre wässrige Lösung schon beim Erwärmen

mit der Hand zu trüben beginnt, sie reagirt nicht auf Pflanzenfarben, weder für sich, noch mit Wasser. Barythydrat zersetzt sie in der Kälte langsam unter Bildung von kohlensaurem Baryt. Ein Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung zu zwei Tropfen des Aethylensalzes in Wasser gelöst, bewirkt nach einiger Zeit eine blaue Färbung, wesentlich von der dunkelkirschrothen der übrigen Salze verschieden.

Das *Aethylendimethylencarbonsaure Methylen* (äthyldiacetsaures Methyl) entsteht auf ganz analoge Weise wie das Aethylensalz unter Anwendung von Iodwasserstoff-Methylen (Iodmethyl). Die Verbindung ist farblos und von etwas ätherischem Geruche, sie siedet bei 186,°8 corr. und hat das spec. Gewicht = 1,009 bei + 6°. Mit Eisenchloridlösung in der nämlichen Weise, wie das Aethylensalz behandelt, bewirkt das Methylensalz ebenfalls eine blaue Färbung der Flüssigkeit, aber ganz rasch und so prächtig, wie Kupferoxyd-Ammoniak. Die Formel ist:

$$\left.\begin{matrix} CH_2,CO_2 \\ CH_2,CO_2 \\ C_2H_4 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} HO \\ HO,CH_2 \end{matrix}$$

		ber.	gef.
C_7	=	58,4	58,4
H_{12}	=	8,3	8,5

Die Zusammensetzung der beiden eben betrachteten Aetherarten unserer Säure, die neben etwas der entsprechenden essigsauren Aetherarten und Iodnatrium die alleinigen aus dem Natronsalze entstehenden Umsetzungsproducte sind, können rückwärts als ein Beweis für die Richtigkeit der Zusammensetzung der Natronverbindung gelten.

Einwirkung des Ammoniaks auf das Aethyendimethylensaure Aethylen. — Uebergiesst man das Aethylensalz der Aethylendimethylencarbonsäure in einem mit Glasstöpsel verschliessbaren Cylinder mit dem vierfachen Volum ziemlich concentrirten Ammoniaks und schüttelt häufig durch, so geht dasselbe allmälig (nach Verlauf von 8 Tagen) zur Hälfte in Lösung, während die andere Hälfte sich in eine schön krystallisirte, in Wasser unlösliche Verbindung verwandelt. 5 Grm. des Aethylensalzes gaben $2^1/_2$ Grm. solcher Krystalle. In dem überschüssigen wässrigen Ammoniak ist ausser Alkohol nur eine Substanz gelöst, welche nach dem allmäligen Verdunsten über Schwefelsäure als langstrahlig krystallisirende weisse, in Wasser leicht lösliche Masse zurückbleibt.

Die in Wasser unlöslichen Krystalle besitzen einen angenehmen, süsslichen, an Pfeffermünzöl erinnernden Geruch. Sie lösen sich leicht in Alkohol und Aether, nach deren Verdunsten sie wieder unverändert zum Vorschein kommen, schmelzen bei 59°,5 zu einem farblosen Oele, das bei etwa 53°, manchmal aber auch erst bei niedrigerer Temperatur wieder krystallinisch erstarrt. Sie sind klinorrhombische Tafeln, enthalten Stickstoff und besitzen die Zusammensetzung $C_8H_{15}NO_4$, wie die folgenden Analysen beweisen. I. Unmittelbar erhaltene Krystalle; II. Krystalle von einer anderen Darstellung, die schon geschmolzen waren; III. Aus Alkohol umkrystallisirte Substanz.

	ber.	gef.		
		I.	II.	III.
C_8 =	61,1	60,9	60,9	60,8
H_{15} =	9,6	9,6	9,6	9,8
N =	8,9	—	—	9,1

Es kann diese Verbindung betrachtet werden entweder als *Aethylendimethylencarbon-Aethylenammoniak* (*Aethylamid der Aethyldiacetsäure*)

$$= \left.\begin{matrix} CH_2,CO_2 \\ CH_2,CO_2 \\ C_2H_4 \end{matrix}\right\} H_3N, C_2H_4$$

oder als *DiAethylendimethylencarbon-Ammoniak* (*Amid einer Diäthyldiacetsäure*) $=$

$$\left.\begin{matrix} CH_2\,CO_2 \\ CH_2\,CO_2 \\ C_2\,H_4 \\ C_2\,H_4 \end{matrix}\right\} H_3N$$

Welche von den beiden Auffassungen die richtige ist, müssen erst weitere Versuche entscheiden, nur so viel kann der Verf. einstweilen anführen, dass die Verbindung in feuchter Luft sich allmälig unter Entbindung einer flüchtigen Base, wahrscheinlich Ammoniak, zersetzt. Das andere Zersetzungsproduct scheint das ursprüngliche Aethylensalz wieder zu sein. Desgleichen wird die Verbindung, wenn sie mit Wasser im verschlossenen Rohre längere Zeit auf 100° erhitzt wird, in ein nicht wieder krystallisirendes Oel verwandelt, während das Wasser eine alkalische Reaction zeigt. Wird ein Krystall der Verbindung auf befeuchtetes Lackmuspapier gelegt, so bläut er dasselbe.

Die in Wasser lösliche krystallisirbare Verbindung ist in reinem Zustande geruchlos (nur wenn sie etwas gefärbt ist, zeigt sie einen eigenthümlichen an gebrannte Cichorien erinnernden Geruch), löst sich leicht in Alkohol und Aether und krystallisirt daraus unverändert, sie schmilzt bei 90° und sublimirt allmälig schon bei 100° in Form langer verfilzter Nadeln. Die Analyse führt zu der Formel: $C_6H_{11}NO_4$.

	ber.	gef.
C_6 =	55,8	55,1
H_{11} =	8,5	8,4
N =	10,9	11,7

Die Abweichung der gefundenen von den berechneten Werthen deutet noch auf eine geringe Verunreinigung dieser Substanz durch einen kohlenstoffärmeren und stickstoffreicheren Körper hin, von welcher sie, ihrer leichten Löslichkeit halber, wohl schwer zu reinigen sein wird. Eine andere Formel, als die ihr gegebene, lässt sich nicht aufstellen. Diese Verbindung kann betrachtet werden als *Aethylendimethylencarbon-Ammoniak* (*Amid der Aethyldiacetsäure*) $=$

$$\left.\begin{matrix} CH_2,CO_2 \\ CH_2,CO_2 \\ C_2H_4 \end{matrix}\right\} H_3N$$

Um dies festzustellen werden weitere Untersuchungen noch nöthig sein.

Die Verwandlung des äthylendimethylencarbonsauren Aethylens durch Ammoniak in diese beiden stickstoffhaltigen Verbindungen, die sich ihrer Zersetzung nach nur durch die Gruppe $\mathrm{C_2H_4}$ unterscheiden, lässt sich durch die folgende Gleichung veranschaulichen.

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{CH_2,CO_2}\\ \mathrm{CH_2,CO_2}\\ \mathrm{C_2H_4}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\mathrm{HO}\\ \mathrm{HO\,C_2H_4}\end{matrix} \quad \mathrm{H_3N} \quad + \quad = \quad \left.\begin{matrix}\mathrm{CH_2,CO_2}\\ \mathrm{CH_2,CO_2}\\ \mathrm{C_2H_4}\end{matrix}\right\}\mathrm{H_3N,C_2H_4} + 2\,\mathrm{HO}$$

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{CH_2,CO_2}\\ \mathrm{CH_2,CO_2}\\ \mathrm{C_2H_4}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\mathrm{HO}\\ \mathrm{HO\,C_2H_4}\end{matrix} \quad \mathrm{H_3N} \quad = \quad \left.\begin{matrix}\mathrm{CH_2,CO_2}\\ \mathrm{CH_2,CO_2}\\ \mathrm{C_2H_4}\end{matrix}\right\}\mathrm{H_3N} + \left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_4}\\ \\ \end{matrix}\right\}\begin{matrix}\mathrm{HO}\\ \mathrm{HO}\end{matrix}$$

Die anderen Zersetzungsproducte sind, wie man sieht, Alkohol und Wasser.

In welchem Zusammenhange diese beiden stickstoffhaltigen Verbindungen unter sich stehen, sowie namentlich die Frage, ob die eine in die andere verwandelt werden kann, kann erst durch weitere Versuche entschieden werden.

(Schluss folgt in No. 51.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber Bromcuminsäure, von A. Naquet und W. Louguinine. Cuminsäure wurde dargestellt durch Einwirkung von Cumininaldehyd auf schmelzendes Kali, dann das Silbersalz der Säure dargestellt, ausgewaschen, getrocknet und unter eine Glasglocke gestellt, unter der sich zugleich ein Gefäss mit etwas mehr Brom befand, als zur Vollendung der beabsichtigten Reaction nöthig war und nachdem alles Brom verschwunden war, wurde das Salz mit Aether ausgewaschen, welcher Brom und Silber ungelöst zurückliess. Nach dem Verdunsten des Aethers gab die Lösung eine reichliche Menge Krystalle, welche durch überschüssiges Brom roth gefärbt waren. Nach erfolgter Reinigung ergab sich aus den Resultaten der Analyse, dass diese Krystalle aus einem Gemenge von Bromcuminsäure und regenerirten Cuminsäure beständen. Es gelang, beide von einander zu trennen und das bromhaltige Product erwies sich als nach der Formel $\mathrm{C_{10}H_{11}BrO_2}$ zusammengesetzt (gef. 50,09—49,38 C, 4,80—4,84 H, 33,10—32,92 Br; ber. 49,36 C, 4,52 H, 32,92 Br.)

Die Bromcuminsäure bildet weisse, bei 140° schmelzende Krystalle, ist fast ganz unlöslich in siedendem und absolut unlöslich in kaltem, mehr löslich in warmem Alkohol und leicht löslich in Aether. Das Silbersalz bildet einen weissen, unlöslichen Niederschlag, welcher vom Wasser selbst bei 150° nicht angegriffen wird und sich in siedendem Alkohol leicht löst. Das Kalisalz ist weiss, löslich in Wasser und Alkohol. *(Compt. rendus T. 62. p. 1031. Mai 1866.)*

Ueber Thalliumglas von Lamy. Versuche, welche der Verf. im Jahre 1864 veröffentlicht hat *(Centralbl. 1865. S. 303)* zeigten, dass die Thalliumalkoholate und speciell der Aethylalkohol, unter allen bekannten Flüssigkeiten die grösste lichtbrechende Kraft besitzt. Dies brachte den Verf. auf die Idee, die Herstellung eines thalliumhaltigen Glases zu versuchen, um zu sehen, ob nicht vielleicht bei diesem sich eine ungewöhnlich starke lichtbrechende Kraft zeigen würde. Diese Versuche wurden Anfangs im Kleinen, später in grösserem Maassstabe in der Glasmanufactur von Saint-Gobain ausgeführt. Es wurde von dem gewöhnlichen Krystallglassatze ausgegangen und in demselben succesive die Mennige oder das kohlensaure Kali, das äquivalente Mengen von Thallium ersetzt.

Erster Satz: Sand 300, kohlensaures Thalium 400, kohlensaures Kali 100. Die Masse schmolz und vereinigte sich leicht, aber beim Erkalten nicht homogen. Zweiter Satz: Sand 300, Mennige 200, kohlensaures Thallium 335. Die Schmelzung und Reaction ging noch leicht von Statten, die Masse war vollständig homogen, aber etwas gelblich. Dichte 4,235. Brechungscoëfficient für das rothe Licht 1,75. Beide Zahlen sind höher als die entsprechenden aller bekannten Gläser.

Indem der Verf. noch andere Mischungen versuchte, erhielt er Gläser, deren Dichte bis zu 5,625 und deren Brechungscoëfficient bis zu 1,965 stieg. *(Bulletin de la société chimique de Paris 1866. II. p. 164.)*

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

ANZEIGER.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Verlag von **Julius Springer** in Berlin.

Zu beziehen durch alle Buchhandlungen:

Die Werthlosigkeit

einer grossen Anzahl von chemischen Formeln,

dargethan

durch die Grösse der Fehler

in

Liebig's Analysen

und

Neues Verfahren

zur

Ableitung der Formel einer Verbindung aus den Gewichtsmengen der Bestandtheile

von

Professor **A. Krönig.**

Brochirt. Preis: 24 Silbergroschen.

Bei **August Hirschwald** in Berlin erschien so eben und ist in allen Buchhandlungen vorräthig:

Medicinisch-chemische

UNTERSUCHUNGEN.

Aus dem

Laboratorium für angewandte Chemie zu Tübingen

herausgegeben von

Prof. Dr. **FELIX HOPPE-SEYLER.**

Erstes Heft.

gr. 8. Mit 3 lithogr. Tafeln. Preis: 1 Thlr. 10 Sgr.

Für chemische Fabriken.

Steinsärge in jeder Dimension für Säuren bei **Carl Wentzler** in Landstuhl (bair. Pfalz).

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1—2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 51. Neue Folge. 11. Jahrg. 6. October 1866.

Inhalt. Untersuchungen über einbasische Kohlenstoffsäuren: I. Ueber die Essigsäure. 1. Abhandlung. (Schluss.) Von A. Geuther. — Ueber eine neue Reihe von Kohlenwasserstoffen, von C. Schorlemmer. — Ueber die Einwirkung gewisser Protoxydsalze auf verschiedene Gase, von Berthelot. — Platinplattirte Kupferschalen für Laboratorien, von Sy und Wagner. — Litterarische Neuigkeiten.

Untersuchungen über einbasische Kohlenstoffsäuren:

I. Ueber die Essigsäure.

1. Abhandlung.

Von A. Geuther.

(Schluss)

Vorkommen der Aethylendimethylencarbonsäure im Organismus. Professor Gerhaadt bemerkte, als er den Harn eines Diabetikers seiner Klinik untersuchte, dass derselbe auf Zusatz von Eisenchlorid eine eigenthümliche dunkelbraunrothe, ins Violet- oder Dunkelkirschrothe sich hinüberziehende Färbung gab, die wesentlich von der rein braunrothen der Essigsäure abwich. Als dem Verf. dieselbe gezeigt wurde, fiel ihm die grosse Aehnlichkeit derselben mit der Färbung auf, welche Eisenchlorid mit den durch Einwirkung von Natrium auf Essigäther entstandenen Producten hervorbringt. Es war vorläufig ein Zusammenhang zwischen beiden Beobachtungen nicht zu ersehen. Auf Veranlassung von Prof. Gerhardt untersuchte hierauf des Verfs. damaliger Assistent Dr. Alsberg dieses Diabetikers Harn, welcher ebensowohl als der Athem des Kranken einen eigenthümlich geistigen, an frisches Brod erinnernden Geruch besass, vorzüglich auch um die von Petters und Kaulich (*Prager Vierteljahrsschrift 1855*) gemachten Angaben über das Vorkommen von Aceton in solchem Harne zu prüfen, event. zu bestätigen. Seine Angaben darüber lauten: „Der zur Untersuchung übergebene Harn war hellgelb gefärbt, reagirte schwach sauer und besass einen eigenthümlichen, an frisches Brod erinnernden Geruch. Zur

Gewinnung des diesen Geruch bedingenden Körpers wurde von circ. 45 Lit. des Harnes das Flüchtigere abdestillirt, und zwar jedesmal von der in 24 Stunden gelassenen Menge. Da das erhaltene Destillat alkalisch (von Ammoniak) reagirte, so wurde es mit Schwefelsäure übersättigt und wiederholt so lange rectificirt, als noch ölig fliessende Streifen sich zeigten. Die so erhaltene Flüssigkeit roch ziemlich stark nach frischem Brode, zugleich aber auch ätherisch. Sie wurde mit concentrirter Chlorcalciumlösung versetzt, um zu sehen, ob diese etwas abscheiden würde, was indessen nicht der Fall war, worauf sie aus dem Wasserbade destillirt und das Uebergegangene wiederholt der gleichen Behandlung unterworfen wurde. Die rückständige Chlorcalciumlösung besass in hohem Grade den Geruch nach frischem Brode und zugleich den nach Fuselöl. Sie wurde über freiem Feuer destillirt und das Destillat mit Aether geschüttelt, welcher nach dem Verdunsten neben Wasser wenige Tröpfchen einer fuselig riechenden Flüssigkeit hinterliess."

„Die aus dem Wasserbade übergegangene Flüssigkeit, von der nur wenige Gramme erhalten wurden, war leicht beweglich und roch angenehm ätherisch, ähnlich dem Ameisensäureäther und dem Aceton. Um Aufschluss darüber zu erhalten, ob sie eine zusammengesetzte Aetherart sei, wurde ein Theil mit Wasser und Kalkhydrat längere Zeit im verschlossenen Rohre auf 120° erhitzt, ohne dass indessen ein Kalksalz entstanden wäre. Es war also keine Aetherart vorhanden. Die Hauptmenge wurde nun mit geschmolzenem Chlorcalcium entwässert und der fractionirten Destillation unterworfen, wobei sich zeigte, dass etwas Chlorcalcium gelöst war. Der grössere Theil siedete bei 58°,5, gegen das Ende der Destillation stieg das Thermometer bis auf 80°. Die bei 58°,5 siedende Substanz enthielt 60,1 C und 10,6 H. Nachdem die Substanz mit Chlorcalcium nochmals längere Zeit zusammengestanden hatte, siedete sie bei einer erneuten Rectification grösstentheils bei 57°—58° und diese Portion lieferte bei der Analyse 60,7 C und 10,7 H.

Das bei + 56° siedende Aceton verlangt: 62,4 p. c. Kohlenstoff und 10,3 p. c. Wasserstoff; der Alkohol: 52,2 p. c. Kohlenstoff und 13,0 p. c. Wasserstoff, wonach also die Substanz Aceton, gemengt noch mit etwas Alkohol sein würde. Als solches wurde sie ferner erkannt dadurch, dass sowohl mit alkalischem sauren schwefligsauren Ammoniak die von Städeler beschriebenen Krystalle lieferte, sowie, dass sie nach dem Versetzen mit Ammoniak im Ueberschusse salpetersaures Silberoxyd reducirte.

Aus der Athmungsflüssigkeit (die in einer mit Eis umgebenen Glasflasche gesammelt worden war) des Kranken, welche gleichfalls schwach nach Brod roch, konnte weder Aceton noch der den Geruch bedingende Körper abgeschieden werden".

Kurze Zeit nach dieser Untersuchung erkannte der Verf. durch das fortgesetzte Studium des äthylendimethylencarbonsauren (äthyldiacetsauren) Natrons, sowie der Säure die oben beschriebene Zersetzung beider in Kohlensäure, Alkohol und Aceton und nun war ein Zusammenhang gefunden nicht blos für die gleiche Reaction, welche

jener Harn und unsere Säure zeigten, sondern auch für das Auftreten von Aceton und Alkohol in diesem Harne, ein Zusammenhang, welcher wohl zu dem Schlusse berechtigt, dass diese beiden letzteren Substanzen Zersetzungsproducte vorher vorhandener Aethylendimethylencarbonsäure waren. Dass auch der Harn „notorischer Säufer", wie Prof. GERHARDT gleichfalls gefunden hat (*Wiener medicin. Presse, 1865. Nr. 28*), die gleiche Reaction mit Eisenchlorid giebt, scheint ein bedeutsamer Fingerzeig für die chemischen Vorgänge hier zu sein, da die Aethylendimethylencarbonsäure als ein einfaches, dem Alkohol nahestehendes Oxydationsproduct desselben aufgefasst werden kann.

$$3\,C_2H_6O_2 + 8\,O = C_6H_{10}O_6 + 8\,HO.$$

Dehydracetsäure. Es ist oben bei der Darstellungsweise der Aethylendimethylencarbonsäure aus dem Natronsalze durch Behandeln desselben mit Chlorwasserstoffgas sowohl, als durch Erhitzen desselben für sich im Kohlensäurestrome erwähnt worden, dass neben ihr noch eine höher, gegen 260° siedende feste krystallisirbare Säure entsteht. Zu ihrer Darstellung benutzt man den zweiten Weg, indem man den nach dem Erhitzen des Natronsalzes im Kohlensäurestrome im Rohre bleibenden bräunlich zusammengesinterten und viel kohlensaures Natron enthaltenden Rückstand in Wasser löst und zunächst durch Schütteln dieser Lösung mit Aether einen Theil des Farbstoffes entfernt. Sodann versetzt man vorsichtig mit Salzsäure oder Essigsäure im Ueberschusse, wobei eine Ausscheidung von Krystallen stattfindet. Man schüttelt wiederholt mit Aether, der diese sammt dem grössten Theile der färbenden Harze (nur ein Theil bleibt als in Aether unlöslich zurück) löst und nach seinem Verdunsten als eine in der Wärme flüssige, in der Kälte krystallisirende Masse zurücklässt. Zur Reinigung verfährt man entweder so, dass man die Säure mit siedendem Wasser auszieht, wobei der grösste Theil des braunen Harzes ungelöst bleibt und durch Filtriren getrennt werden kann, oder dass man sie der Destillation unterwirft. Es muss jede dieser Operationen mehrmals wiederholt werden, ehe die Säure weiss oder doch wenigstens hellgelb vom Ansehen wird. Ist sie schon in einem etwas reineren Zustande auf eine dieser Weisen erhalten, so kann sie auch durch vorsichtige recht langsam ausgeführte Sublimation ohne grossen Verlust gereinigt werden.

Die Analysen verschiedener Portionen Säure haben für dieselbe das in der Formel: $C_2H_2O_2$ wiedergegebene Mischungsverhältniss ihrer Bestandtheile und die Analyse ihrer Salze das durch die Formel: $C_8H_8O_8$ ausgedrückte Mischungsgewicht derselben ergeben; I. Analyse der aus Wasser wiederholt krystallisirten Säure; II. Analyse der destillirten reinen Säure; III. Analyse der sublimirten Säure.

	ber.	gef.		
		I.	II.	III.
C_8 =	57,1	57,1	57,2	56,1
H_8 =	4,8	4,8	4,9	4,9

Der Verf. giebt dieser Säure, da er bis jetzt nichts sicher über ihre

Constitution anzugeben vermag, vorläufig den Namen: *Dehydracet*
in Erwägung nämlich, dass das Mischungsgewichtsverhältniss
Bestandtheile verglichen mit dem in der Essigsäure gleich ist
weniger Wasser: $C_2H_2O_2 = C_2H_4O_4 - 2\,HO$.

Die *Dehydracetsäure* krystallisirt aus heisser wässriger L
oder beim Sublimiren in nadel- oder tafelförmigen, dem rhomb
Systeme angehörenden Krystallen. Sie schmilzt bei 108°,5—10
beginnt bei dieser Temperatur schon sich zu verflüchtigen, ihre D
kratzen. Ihr Siedepunkt liegt bei 269°,6 corr. In kaltem W
sie wenig löslich, etwa 1000 Th. Wasser von 6° lösen 1 Th. Sä
heissem Wasser löst sie sich dagegen reichlich. Ebenfalls schwe
ist sie in kaltem Alkohol, heisser dagegen löst sie in beträchtl
Menge als Wasser. In Aether löst sie sich leicht. Ihre Lö
reagiren sauer.

Zur Bestimmung ihres Mischungsgewichtes wurde das *Ba*
benutzt. Die Säure löst sich in Barytwasser leicht auf; sorgt man
dass kein Ueberschuss von letzterem da ist, sondern die Flüs
neutral oder eben noch sauer reagirt, so erhält man nach dem Ve
sten über Schwefelsäure rhombische Tafeln des reinen Baryt
Kocht man die Flüssigkeit aber, so tritt langsame Zersetzung
Bräunung und Abscheidung von kohlensaurem Baryt ein. Das
salz hat die Zusammensetzung: $C_8H_7O_7, BaO + 2\,HO$; es verlie
Krystallwasser erst beim Erhitzen bis 150°.

		ber.	gef.
C_8	=	37,8	37,8
H_9	=	3,6	3,5
BaO	=	30,2	30,0

Das *dehydracetsaure Natron* wird erhalten, wenn man eine
dende Lösung von kohlensaurem Natron mit der Säure neutralisirt
die Flüssigkeit über Schwefelsäure verdunsten lässt. Es sind l
in Wasser leicht lösliche Nadeln, welchen die Formel $C_8H_7O_7.NaO$
4 HO zukommt.

Der *dehydracetsaure Kalk* entsteht beim Neutralisiren der S
mit Kalkhydrat (einen Ueberschuss des letzteren entfernt man nach
Filtriren durch Kohlensäure). Aus der Lösung scheiden sich beim
dunsten über Schwefelsäure dicke rhombische Säulen aus. Die Z
mensetzung des bei 150° getrockneten Salzes ist: $C_8H_7O_7, CaO$.

Eine Lösung des dehydracetsauren Baryts giebt: mit essigsa
rem Zinkoxyd einen krystallinischen, aus rhombischen Säulen b
stehenden weissen, in siedendem Wasser schwer löslichen Niederschl
mit essigsaurem Kupferoxyd einen grünen Niederschlag, der sich
beim Kochen in hellviolette Krystalle, zu Büscheln vereinigte Nade
verwandelt; mit salpetersaurem Silberoxyd, wenn die Lösung
nicht sehr verdünnt sind, nach kurzer Zeit lange weisse federartig
Krystalle; mit essigsaurem Bleioxyd keinen Niederschlag; m
Eisenchlorid keine besondere Färbung.

Bei der Darstellungsweise der Dehydracetsäure ist erwähnt worden, dass mit ihr zwei harzartige Producte aus der alkalischen Lösung durch Säuren abgeschieden werden, von denen das eine in Aether unlöslich ist und beim Ausziehen der Säure durch dieses Lösungsmittel zurückbleibt, das andere aber sich mit in Aether löst und beim Umkrystallisiren der Säure mit Wasser zurückbleibt.

Das in Aether unlösliche Product wurde abfiltrirt, bei gewöhnlicher Temperatur trocknen gelassen und dann mit Aether wiederholt ausgekocht, sodann in Natronlauge gelöst und aus der filtrirten Lösung durch Salzsäure wieder abgeschieden, wieder abfiltrirt und ausgewaschen. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure im leeren Raume verlor es nichts weiter an Gewicht als es darnach auf 100° erhitzt wurde. Es lieferte bei der Analyse 59,2 p. c. Kohlenstoff und 4,9 p. c. Wasserstoff, ist also bei gleichem Wasserstoffgehalte kohlenstoffreicher als die Dehydracetsäure.

Das in Aether lösliche Product wurde zur Entfernung von noch vielleicht vorhandener Dehydracetsäure mehrmals mit grösseren Mengen Wasser längere Zeit gekocht, hierauf in Barytwasser gelöst, der Ueberschuss davon durch Kohlensäure entfernt, und eingedunstet. Die braune amorphe Salzmasse wurde wieder mit Wasser übergossen, jetzt fand nur theilweise Lösung statt. Es wurde nun mit Salzsäure aus dem im Wasser wieder Gelösten, sowie aus dem unlöslich Gebliebenen je das saure harzartige Product abgeschieden, ausgewaschen und getrocknet, zuletzt bei 100°, wobei Schmelzung stattfand. Das Harz aus dem löslichen Barytsalze enthielt 64,5 p. c. Kohlenstoff und 5,6 p. c. Wasserstoff, das aus dem unlöslichen Barytsalze: 66,0 p. c. Kohlenstoff und 5,5 p. c. Wasserstoff.

Beide unterscheiden sich ihrer Zusammensetzung nach in gleicher Weise von Dehydracetsäure sowohl, als dem im Aether unlöslichen Harze, sie sind beide nämlich kohlenstoff- und wasserstoffreicher als jene.

Die Zersetzungsproducte des dimethylencarbonsauren Natrons beim Erhitzen auf 180° sind also: 1. Alkohol, 2. Essigäther, 3. Dimethylencarbonsäure, 4. Dehydracetsäue, 5. zwei harzartige Säuren und 6. Kohlensäure. Da das Mischungsgewicht der harzigen Säuren noch nicht bestimmt ist, so lässt sich für diese Zersetzung noch keine Gleichung aufstellen.

Es ist hier der Ort einer Beobachtung Fehling's (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 49. S. 192*) über die Einwirkung von Kalium auf den Bernsteinsäure-Aether und der dabei erhaltenen Verbindung zu gedenken, von der es jetzt möglich ist, nach Analogie der aus dem Essigäther hervorgehenden Verbindungen, eine Erklärung zu geben. Als Fehling die Einwirkung des Kaliums auf den Bersteinsäure-Aether hatte vollenden lassen und die beim Erkalten steif und zäh gewordene Masse mit Wasser umsetzte und rasch bis zum Sieden erhitzte, schied sich auf der in der Wärme klaren gelben Flüssigkeit eine ölartige hellgelbe Schicht ab; beim Erkalten gestand die Flüssigkeit zu einer breiartigen, gelben, krystal-

linischen Masse. Durch Filtration wurde letztere von der Flüssigkeit, die bernsteinsaures Kali enthielt, getrennt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. So wurden fast weisse Nadeln von schönem Atlasglanze erhalten, die sich leicht in Aether, weniger leicht in Alkohol und fast nicht in Wasser lösten. Durch Erhitzen mit Alkalien lieferten sie Alkohol und bernsteinsaures Salz. Ihre Analyse führte zur empirischen Formel: $C_3H_4O_3$. Wird das Mischungsgewicht dieser Substanz viermal grösser, also zu $C_{12}H_{16}O_{12}$ angenommen, so erscheint dieselbe, falls sie als ein Aether aufzufassen ist, als Dibernsteinsäure-Aether (diacetylendicarbonsaures Aethylen) $= \left.\begin{matrix} C_2H_2, C_2O_4 \\ C_2H_2, C_2O_4 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} H_2O_2 \\ H_2O_2 \end{matrix} 2(C_2H_4)$,

oder falls sie als eine Säure aufzufassen ist, als Diäthylendibernsteinsäure (Diäthylendiacetylendicarbonsäure) =

$$\left.\begin{matrix} C_2H_2, C_2O_4 \\ C_2H_2, C_2O_4 \\ 2\,C_2H_4 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} H_2O_2 \\ H_2O_2 \end{matrix}$$

Im letzteren Falle würde sie in dem nämlichen Verhältnisse zur zweibasischen Bernsteinsäure stehen, wie unsere Aethylendimethylencarbonsäure zur einbasischen Essigsäure.

Schliesslich gedenkt der Verf. zweier Publicationen, welche in neuester Zeit über die Einwirkung von Natrium auf Aetherarten erschienen sind. Es sind dies 1. „Ueber die Wirkung des Natriums auf Valeriansäure-Aether etc. und die Darstellung des säurebildenden Radicals Valeryl"; von J. Alfred Wanklyn (*Journ. of the Chem. Soc. N. S. Vol. II. S. 371. — Centralbl. 1865. S. 353* und 2. eine dem Verf. nach Abfassung des Vorhergehenden erst zugekommene: „Notizen aus Untersuchungen über die Synthese von Aethern (Synthese von Buttersäure- und Capronsäure-Aether aus Essigäther); von E. Frankland und B. J. Duppa (*Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 135. S. 217. Augustheft 1865. — Centralbl. 1865. S. 589.*

Der Verf. spricht sich hierüber wie folgt aus:

„Was zunächst die Publication des Herrn Wanklyn, welche ein Jahr später als die meinige erfolgte, betrifft, so ist darin auch vom Essigäther und der Einwirkung des Natriums auf denselben die Rede, freilich nur äusserst kurz. Es beschränkt sich Alles auf folgenden Versuch: „Ich schloss eine Quantität Natrium mit Essigäther, welcher sehr sorgfältig auf Alkohol und Wasser geprüft worden war, in ein Rohr ein und wog dieses. Dann erhitzte ich die Röhre einige Zeit auf 130°, bis der flüssige Inhalt in den festen Zustand übergegangen war. Nachdem die Röhre geöffnet war und so das entstandene Gas weggehen konnte, wurde sie wieder gewogen. Der Verlust betrug 0,5 p. c. vom Essigäther. Da nun keine erhebliche Gasmenge bei dieser Reaction des Natriums auf Essigäther entwickelt worden ist, so kann Natrium nicht auf Essigäther in der durch folgende Gleichung ausgedrückten Weise reagiren:

$$2\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + Na_2 = 2\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ Na \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}$$

Es würde mir nicht eingefallen sein, einen so simplen Versuch, der zu gar keinem Verständnisse der Reaction führt, nachdem ich längst erschöpfend über dieselbe berichtet hatte, zu erwähnen, wenn derselbe nicht, gleichwie der folgende mit Valeriansäure-Aether, einen Einblick gestattete, wie die Basis für die Speculationen des Herrn WANKLYN beschaffen ist. Herr WANKLYN hat „eine Quantität Natrium mit Essigäther" eingeschlossen, also eine beliebige Menge und nicht ein bestimmtes Verhältniss von beiden, man erfährt nicht einmal ob Natrium, ob Essigäther im Ueberschusse war. Sodann war es Essigäther, „der sehr sorgfältig auf Alkohol und Wasser geprüft worden war". Wie aber geschah diese Prüfung? Nichts davon ist angeführt. Es ist das aber durchaus keine so einfache Sache, dass sie unerwähnt hätte bleiben dürfen: der Essigäther lässt sich durch wiederholtes Schütteln mit Wasser nicht ganz vom Alkohol und durch Behandlung mit Chlorcalcium nicht ganz vom Wasser befreien, ebensowenig wie durch wiederholtes Fractioniren, sondern nur, wie ich früher angegeben habe, durch Behandlung mit Natrium, die so lange fortgesetzt werden muss, bis letzteres, davon vollkommen blank bleibend, aufgelöst wird. Hat Herr WANKLYN diese Reinigungsmethode nicht angewandt, was man eben nicht erfährt, so war sein Essigäther trotz der Versicherung „sehr sorgfältiger Prüfung" doch nicht rein. Weiter heisst es dann, dass die Röhre eine Zeit auf 130° erhitzt wurde, „bis der flüssige Inhalt in den festen Zustand übergegangen war". Man erfährt also nicht, ob der Inhalt in der Wärme fest geworden war oder erst nach dem Erkalten. War Ersteres der Fall, so ist es wohl gewiss, dass die feste Masse nur essigsaures Natron war, wie es bei unreinem Essigäther geschieht, denn das Product der Einwirkung von Natrium auf reinen Essigäther bleibt in der Wärme flüssig. Von einer Untersuchung dieses festen Inhaltes ist nun vollends gar keine Rede.

Dass einer solchen Leichtfertigkeit im Versuchen eine gleiche Leichtfertigkeit im Denken parallel laufen muss, ist wohl zu vermuthen: die folgenden Zeilen in der Abhandlung des Herrn WANKLYN enthalten die Bestätigung dafür. Es heisst dort:

„Die Reaction zwischen Essigäther und kaustischem Kali, wobei Alkohol gebildet wird, ist zweierlei Auslegungen fähig:

$$1.\ \underline{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O} + \underline{\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O} = \left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O,$$

wobei Aethyl und Kalium sich gegenseitig auswechseln.

$$2.\ \underline{\left.\begin{matrix}CH_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O} + \underline{\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O} = \left.\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O,$$

wobei Acetyl und Wasserstoff sich gegenseitig auswechseln."

Was in aller Welt hat solches Reden für eine wissenschaftliche Bedeutung! Wenn Essigäther auf Kalihydrat einwirkt, so entsteht allemal das nämliche essigsaure Kali und allemal der nämliche Alkohol, es ist deshalb in jeder Hinsicht vollkommen gleichgültig, ob man sich denkt, dass Aethyl und Kalium oder Acetyl und Wasserstoff sich

auswechseln, ob man sich denkt, das Aethyl oder das Acetyl sei der „beweglichere (?) Theil" im Essigäther, es ist rein eine Sache des individuellen Beliebens, jeglicher realen Bedeutung baar. Ist das nicht der hohlste und geistloseste Schematismus, wie er je in einer Wissenschaft sich breit gemacht hat?!

Etwas mehr, als über die Einwirkung des Natriums auf Essigäther, berichtet Herr WANKLYN über die Einwirkung desselben Metalls auf Valeriansäure-Aether:

Das Natrium löst sich in diesem (auch mit gewöhnlichem Aether verdünnt) ohne Gasentwickelung und unter Dickwerden der Masse. Nach dem Oeffnen des Rohres wurde der Ueberschuss des angewandten Natriums entfernt, die Masse mit Wasser behandelt, wobei sich ein Oel abschied und eine alkalisch reagirende Lösung entstand, deren Menge an freiem Alkali durch eine Säurelösung bestimmt wurde. Das Oel wurde gewaschen und zur Verjagung des zugesetzten gewöhnlichen Aethers in einem offenen Gefässe im Wasserbade erhitzt, und nachdem seine Menge bestimmt war, getrocknet, gewogen und analysirt.

Dabei wurde gefunden einmal { 71,48 p. c. Kohlenstoff, 11,67 - Wasserstoff,
ein anderes Mal { 71,52 p. c. Kohlenstoff, 11,04 - Wasserstoff.

Dieser Zusammensetzung nach konnte das Oel nicht mehr unveränderter Valeriansäureäther sein und nun fährt Herr WANKLYN wörtlich fort: „Das Oel kommt in seiner Zusammensetzung dem Valeryl nahe, der geringe (?) Ueberschuss von Kohlenstoff und Wasserstoff mag wahrscheinlich von der Gegenwart von ein wenig Kohlenwasserstoff herrühren — als dem Producte einer geringen secundären Wirkung des Natrium auf Valeryl."

Aber das Valeryl verlangt nur { 70,6 p. c. Kohlenstoff, 10,6 - Wasserstoff,

es wurden also 1 p. c. Kohlenstoff und 1 p. c. Wasserstoff zu viel gefunden. Aus Furcht, das erhaltene Product möchte sich zersetzen, wurde selbst der Versuch, es zu destilliren, unterlassen. Herr WANKLYN sagt: „Valeryl sollte leichter zersetzbar sein als Butyryl. Ich war deshalb nicht geneigt, eine Reinigung meines Productes durch Destillation zu versuchen." Also wie verfährt Herr WANKLYN? Er erhält ein ölförmiges Product, bildet sich ein, es sei Valeryl, analysirt es sogleich, ohne auch nur den geringsten Nachweis geliefert zu haben, dass dasselbe wirklich eine einzige Verbindung und kein Gemenge sei, und erhält Zahlen, welche um 1 p. c. im Kohlenstoff, um 1 p. c. im Wasserstoff abweichen. Einerlei, er erfindet dafür sogleich eine Erklärung, Herr WANKLYN ist beruhigt, die Sache ist entschieden: es ist Valeryl! — Aber noch weiter: Herr WANKLYN hat auf 6 Grm. Valeriansäureäther 1,3 Grm. Natrium verbraucht und bei der Bestimmung nach dem Verdünnen mit Wasser nur 1,08 p. c. davon im alkalischen Zustande wiedergefunden, es fehlen also noch 0,22 Grm. oder 17 p. c. der angewandten Natriummenge. Es war nun doch nichts natürlicher, als nach dem Verbleiben dieser 17 p. c. Natrium zu suchen, oder doch wenigstens

darnach zu fragen; sie mussten durch eine Säure neutralisirt worden sein; und durch welche? Nichts von alledem fragt Herr WANKLYN, da die Gleichung, nach der er sich den Vorgang denkt:

$$„2\begin{matrix}C_5H_9O\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}O + Na_2 = 2\begin{matrix}Na\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}C_5H_9O\\C_5H_9O\end{matrix}\Big\}“$$

auf 6 Grm. Valeriansäureäther 1,06 Grm. Natrium überhaupt und auch im kaustischen Zustande verlangt, er aber 1,08 p. c. im letzteren gefunden, so hält er das für genügende Uebereinstimmung; was kümmert's ihn, wo die noch fehlenden 17 p. c. Natrium geblieben sind!

Was soll man zu solcher Art der Untersuchung sagen! Bei der wirklich gewaltigen Anhäufung des thatsächlichen Materials in der Chemie ist es eine Pflicht jedes wahren Forschers gegen sich selbst sowohl, als gegen die Wissenschaft, derartig oberflächliches und leichtfertiges Arbeiten zu kennzeichnen, damit die ungenauen und deshalb unbrauchbaren Resultate nicht als ein das Gedächtniss beschwerender und den Fortschritt der Wissenschaft hemmender Ballast mit fortgeschleppt werden.

Auf meine Veranlassung und unter meinen Augen hat Herr GREINER die Einwirkung des Natriums auf Valeriansäureäther zu studiren begonnen. Er theilt im Folgenden über den Verlauf der Reaction und die entstehenden Producte vorläufig so viel mit, als ihm bis jetzt bekannt geworden ist. In kurzer Zeit wird Herr GREINER die Untersuchung beendigt haben und dann ausführlicher berichten.* Bei der Einwirkung von Natrium auf Valeriansäureäther, einerlei, ob derselbe für sich oder mit dem gleichen Volum gewöhnlichen Aethers verdünnt, der Einwirkung dieses Metalls ausgesetzt wird, entwickelt sich nur sehr wenig Wasserstoff, das Metall löst sich, blank bleibend. Nach einiger Zeit, hauptsächlich wenn gewöhnlicher Aether von Anfang an zugesetzt war, scheidet sich ein vollkommen weisses, krystallinisches Salz aus. Nach und nach vermindert sich unter Gelbwerden der Flüssigkeit die Einwirkung des Natriums. Hat sie ihr Ende erreicht, und ist alles Natrium verschwunden, so wird der Aether aus dem Wasserbade abdestillirt. Beim Versetzen des Rückstandes mit Wasser scheidet sich ein öliges Product ab, während das Natronsalz einer festen, schön krystallisirenden Säure in Lösung geht. Aus dieser wird erstere durch Essigsäure abgeschieden und durch Schütteln mit Aether, worin sie sich leicht löst, ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt sie krystallisirt zurück. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird sie in grossen farblosen Krystallen erhalten. Von der Bildung dieser Säure, die ein Hauptproduct der Reaction mit ist, hat Herr WANKLYN nichts bemerkt.

Wird das ölförmig abgeschiedene Product der Destillation unterworfen, so erhält man wenig eines bei etwa 100° siedenden Körpers (vielleicht Valeraldehyd), darauf geht unveränderter Valeriansäureäther über und zuletzt die Hauptmenge eines zwischen 240 und 260° sieden-

* Siehe die Arbeit von GREINER in Nr. 55.

den Körpers. Es ist das der Siedepunkt des von ALSBERG* dargestellten Amyläthervalerals, welches 73,8 p. c. Kohlenstoff und 13,1 p. c. Wasserstoff verlangt. Es wird die weitere Untersuchung dieses Productes festzustellen haben, ob, wie es scheint, dasselbe mit dem Amyläthervaleral identisch ist. Das mag vorläufig genügen.

Was nun die Publication der Herren FRANKLAND und DUPPA anlangt, so kann ich in der That mein Erstaunen in zweierlei Hinsicht nicht unterdrücken, einmal nämlich darüber, dass diese beiden Herren englischen Chemiker um die Publicationen in Deutschland sich so wenig kümmern, dass sie erst das Erscheinen des „Jahresberichtes", dessen 1. Hälfte gewöhnlich dreiviertel Jahr nach Ablauf des Jahres in Deutschland (wie viel später aber wohl in England?) ausgegeben wird, abwarten, um sich über das im Jahre vorher bei uns Gearbeitete zu unterrichten. Bei solcher Art der Information kann es sich allerdings ereignen, dass eine Arbeit in Deutschland zwei Jahre publicirt sein kann, ohne dass die Herren in England etwas davon wissen. Wenngleich es nun völlig von ihrem Belieben abhängt, wie rasch oder wie langsam sie sich mit der in Deutschland publicirten wissenschaftlichen Untersuchungen bekannt machen wollen, so hängt es jedoch durchaus nicht von ihrem Belieben ab, wie sehr oder wie wenig sie die früher publicirten Arbeiten bei ihren eigenen berücksichtigen wollen. Zum zweiten nämlich war ich erstaunt über die, ich kann nicht anders sagen, höchst kindliche Art, wie die Herren FRANKLAND und DUPPA verfahren, wenn sie die Entdeckung machen, dass ein Anderer schon vor zwei Jahren das untersucht hat und fortuntersucht, womit sie sich zu beschäftigen angefangen haben: mit einer kurzen Anmerkung glauben sie das vor ihnen Geschehene abthun und in den Genuss der Entdeckung gelangen zu können.

Es gilt in Deutschland nicht für anständig, Untersuchungen zu beginnen oder fortzusetzen, von denen man erfährt, dass sie von einem Anderen früher unternommen worden sind und von ihm fortgeführt werden. In England scheint das freilich anders zu sein. Wenn auch Herrn DUPPA diese Art deutschen wissenschaftlichen Anstandes unbekannt gewesen ist, so war doch bei Herrn FRANKLAND eine Kenntniss davon vorauszusetzen.

Was nun die Arbeit dieser Chemiker selbst anlangt, so haben sie zu ihren Versuchen das unmittelbare Product der Einwirkung des Natriums auf Essigäther, von dem ich oben gezeigt habe, dass es ein Gemisch ist von unverändertem Essigäther, von essigsaurem Natron, von Natriumalkoholat, von äthylendimethylencarbonsaurem Natron und von Farbstoff, angewandt und darauf unmittelbar Iodäthyl und Iodmethyl einwirken lassen. Ich habe keinen Grund zu zweifeln, dass diese Chemiker dabei Säuren von der Zusammensetzung der Buttersäure und der Capronsäure erhalten haben, aber ich muss bezweifeln, dass diese Säuren wirklich Buttersäure und Capronsäure sind, vielmehr, im Sprachgebrauche der Radicaltheorie ausgedrückt, nichts Anderes als

* *Jenaische Zeitschrift Bd. 1. p. 156.*

Aethylessigsäure und Diäthylessigsäure (Aethylenmethylencarbonsäure und Diäthylenmethylencarbonsäure).

Die Herren FRANKLAND und DUPPA haben selbst schon Beobachtungen angeführt, woraus hervorgeht, dass eben diese Säuren nicht identisch mit Buttersäure und Capronsäure sein können, aber trotzdem geben sie ihnen den Namen dieser, ein Verfahren, welches durchaus zu missbilligen ist, da es zu völliger Confusion in der Nomenclatur führen muss. Es scheint freilich den Herren FRANKLAND und DUPPA an dem Gebrauche der Worte „Buttersäure" und „Capronsäure" sehr viel gelegen zu haben, aus nicht schwer zu errathenden Gründen, auch schon ihrer beigefügten Speculation halber. Natürlich wird es die Aufgabe dieser beiden Chemiker sein, die Basis für diese letztere, nämlich den Mononatriumessigsäureäther und den Dinatriumessigsäureäther, in dem Producte der Einwirkung von Natrium auf Essigäther aufzusuchen und ihre Existenz zu beweisen. Die zwei von ihnen erhaltenen Säuren sind offenbar nichts anderes, als Zersetzungsproducte des äthylendimethylencarbonsauren (äthyldiacetsauren) Natrons durch Natronhydrat und Natriumalkoholat, entstehend neben essigsaurem Natron auf folgende Weise:

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{CH_2,CO_2}\\ \mathrm{CH_2,CO_2}\\ \mathrm{C_2H_4}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\mathrm{HO}\\ \mathrm{NaO}\end{matrix} + \left.\begin{matrix}\mathrm{NaO}\\ \mathrm{HO}\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\mathrm{CH_2,CO_2}\\ \mathrm{C_2H_4}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\mathrm{HO}\\ \mathrm{NaO}\end{matrix} + \left.\mathrm{CH_2,CO_2}\right\}\begin{matrix}\mathrm{HO}\\ \mathrm{NaO}\end{matrix}$$

und

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{CH_2,CO_2}\\ \mathrm{CH_2,CO_2}\\ \mathrm{C_2H_4}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\mathrm{HO}\\ \mathrm{NaO}\end{matrix} + \left.\mathrm{C_2H_4}\right\}\begin{matrix}\mathrm{HO}\\ \mathrm{NaO}\end{matrix} = \left.\begin{matrix}\mathrm{CH_2,CO_2}\\ \mathrm{C_2H_4}\\ \mathrm{C_2H_4}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\mathrm{HO}\\ \mathrm{NaO}\end{matrix} + \left.\mathrm{CH_2,CO_2}\right\}\begin{matrix}\mathrm{HO}\\ \mathrm{NaO}\end{matrix}$$

Die anderen Producte aber, welche FRANKLAND und DUPPA bei der Einwirkung von Baryt auf den Aethyl- und Methyläther der Aethylendimethylencarbonsäure erhalten haben, nämlich die Verbindungen: $\mathrm{C_4H_8O_2}$ und $\mathrm{C_5H_{10}O_2}$ werden sich, gemäss dem Verhalten der freien Säure zu starken Basen, als Methylaceton und Aethylaceton herausstellen:

$$\mathrm{C_4H_8O_2} = \begin{pmatrix}\mathrm{CH_4}\\ \mathrm{CH_2}\\ \mathrm{CH_2}\end{pmatrix}\mathrm{CO_2};\ \mathrm{C_5H_{10}O_2} = \begin{pmatrix}\mathrm{CH_4}\\ \mathrm{CH_4}\\ \mathrm{C_2H_2}\end{pmatrix}\mathrm{C''}$$

(Aus: *Jenaische Zeitschrift Bd. II. S. 387 vom Verf. mitgetheilt*).

Ueber eine neue Reihe von Kohlenwasserstoffen,

von C. SCHORLEMMER.

In dem leichten Steinkohlentheeröle, welches durch Destillation von Cannelkohle bei niederer Temperatur erhalten wird, finden sich ausser den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgas- und der Benzolreihe noch andere Körper, die durch concentrirte Schwefelsäure angegriffen werden, deren Entdeckung der Verf. schon vor einiger Zeit in einer vo

läufigen Mittheilung (*Centrlbl. 1866. S. 464*) angezeigt hat. Unterwirft man das mit Schwefelsäure behandelte Oel der Destillation, so verflüchtigen sich die erwähnten Kohlenwasserstoffe zuerst und eine schwarze theerartige Masse bleibt zurück, welche ungefähr die Hälfte des angewandten Oeles ausmacht. Erhitzt man diesen Theer stärker, so fängt gegen 200° eine dickflüssige, braune, übelriechende Flüssigkeit an überzudestilliren, der Siedepunkt steigt fortwährend bis hoch über 300° und in der Retorte bleibt zuletzt eine schwarze pechartige Masse zurück. Die ölige Flüssigkeit hinterlässt fortwährend bei der Rectification schwarze feste Rückstände und nur durch sehr lange fortgesetztes Fractioniren über festem Aetzkali und über Natrium gelingt es, Körper von ziemlich constantem Siedepunkte, welche fast ohne Rückstand zu hinterlassen destilliren, abzuscheiden. Es sind dies die drei schon früher erwähnten Kohlenwasserstoffe von der Formel $(C_nH_{2n-2})_2$.

1) $C_{12}H_{20}$ Siedepunkt 210°. Die Analyse ergab: 87,44—87,55 p. c. C, 12,30—12,32 p. c. H. Die Formel verlangt: 87,8 p. c. C, 12,2 p. c. H. Die Bestimmung der Dampfdichte ergab 5,98 statt 5,68. Der Rückstand im Ballon war stark gefärbt, weshalb die gefundene Zahl zu hoch ist.

2) $C_{14}H_{24}$ Siedepunkt 240°. Es wurde gefunden 87,42 p. c. C, 12,40 p. c. H; ber. 87,5 p. c. C, 12,5 p. c. H. Die Dampfdichtebestimmung ergab auch hier zu hohe Zahlen, 7,06—7,02 statt 6,65, weil die Flüssigkeit sich nicht vollständig ohne Rückstand verflüchtigte; die im Ballon zurückgebliebene war stark gefärbt.

3) $C_{16}H_{28}$ Siedepunkt 280°. Gefunden 87,11 p. c. C, 12,72 p. c. H; ber. 87,27 p. c. C, 12,73 p. c. H.

Die Eigenschaften dieser Körper finden sich schon in der vorläufigen Mittheilung des Verf. beschrieben. Mit Brom verbinden sie sich sehr heftig, so dass man sehr sorgfältig mit der gut abgekühlten Flüssigkeit verfahren muss, um Verkohlung und Bromwasserstoffentwickelung zu vermeiden. Diese Bromide sind farblose schwere Flüssigkeiten, welche sich schon bei gelindem Erwärmen unter Ausscheidung von Kohle und Bromwasserstoffentwickelung zersetzen. In dem aus $C_{14}H_{24}$ erhaltenen Bromid fand der Verf. 43,7 p. c. Br. Die Formel $C_{14}H_{24}Br_2$ verlangt 45,45 p. c. Genauere Versuche konnten nicht angestellt werden, weil die Menge des zu Gebote stehenden Materials zu gering war.

Concentrirte Salpetersäure löst diese Kohlenwasserstoffe unter starker Erhitzung auf. Beim Verdünnen der Lösung erhält man eine gelbe dickflüssige Nitroverbindung, die schwach aber eigenthümlich unangenehm riecht. Erwärmt man dieselbe mit Zinn und Salzsäure, so verwandelt sich ein grosser Theil in eine schwarze, theerartige Masse. Die Lösung enthält viel Chlorammonium und das Chlorid einer organischen Base, welches durch Verdampfen der Lösung im luftverdünnten Raume als rothgefärbte, zerfliessliche Salzmasse erhalten werden kann. Concentrirt man die Flüssigkeit an der Luft, so tritt Zersetzung ein unter Abscheidung einer violetten, in Wasser unlöslichen Substanz.

Kalilauge scheidet aus der Lösung des Chlorids eine ölige Base ab, die sich rasch in eine schwarze, theerartige Masse verwandelt. Setzt man zu der concentrirten Lösung Platinchlorid, so bildet sich erst kein Niederschlag, aber nach einigen Minuten scheidet sich ein dunkelvioletter Theer ab. Es gelang dem Verf. nicht, Doppelsalze mit Zinnchlorid oder Zinkchlorid zu erhalten.

Bei der Oxydation mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure, entwickelt sich viel Kohlensäure. Da der Verf. keinen der Kohlenwasserstoffe in genügender Menge hatte, um dessen Oxydationsproducte getrennt zu untersuchen, so nahm er Alles, was ihm übrig war, nebst den dazwischen liegenden Destillaten und dem zwischen 280 und 300° siedenden Oele, welches vorher durch wiederholte Rectification über Natrium gereinigt worden war. Das durch Oxydation dieser Oele erhaltene Destillat wurde mit kohlensaurem Natrium gesättigt, wobei die aufschwimmende ölige Schicht ungelöst blieb. Letztere bestand zum grössten Theile aus unveränderten Kohlenwasserstoffen, begleitet von einer geringen Menge einer Sauerstoffverbindung, das durch kohlensaures Natrium gesättigte Product bestand aus Ameisensäure, Essigsäure und etwas Buttersäure.

Die harzige Substanz, die in der Retorte zurückgeblieben war, ist eine Säure, welche sich in Kalilauge löst und aus dieser Lösung durch Säuren als eine braune schmierige Masse gefällt wird, welche in Alkohol löslich ist. Die alkoholische Lösung wurde mit Ammoniak neutralisirt und mit einer weingeistigen Lösung von salpetersaurem Silber versetzt, wodurch ein weisser, flockiger Niederschlag eines Silbersalzes entstand, welcher sich bald dunkel färbte und zu einer braunen harzartigen Masse austrocknete.

Die im Vorhergehenden beschriebenen Kohlenwasserstoffe wurden durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf unter 120° siedende Steinkohlennaphtha gebildet; ohne Zweifel sind dieselben Polymere der Kohlenwasserstoffe von der Acetylenreihe C_nH_{2n-2}. Die Differenz C_2H_4, welche dieselben zeigen, so wie ihre Oxydationsproducte sprechen dafür. In der That erhält man durch Behandlung der beiden Isomeren C_6H_{10}, Hexoylen und Diallyl, mit Schwefelsäure neben theerartigen Producten polymere Modificationen, welche über 200° sieden und sich den obigen Kohlenwasserstoffen sehr ähnlich verhalten, einen ähnlichen Geruch besitzen und namentlich dieselben Nitroverbindungen bilden. — Die Schwefelsäure, welche zur Reinigung der Naphtha gedient hatte, enthält eine eigenthümliche Substanz in Lösung, welche durch Neutralisation der verdünnten Säure mit kohlensaurem Calcium, Eindampfen der filtrirten Lösung im Wasserbade und Ausziehen des trockenen Rückstandes isolirt werden kann. Dieselbe bleibt beim Verdampfen der alkoholischen Lösung als eine gelblich amorphe, hygroskopische Masse zurück, welche schwach bitter und zusammenziehend schmeckt und welche kalkfrei ist. Ganz derselbe Körper ist in der Schwefelsäure enthalten, mit welcher die Kohlenwasserstoffe C_6H_{10} behandelt wurden.

In den flüchtigsten Oelen, welche durch Destillation der

Bogheadkohle bei niederer Temperatur erhalten wurden, fanden sich, wie es scheint, Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n-2} in grosser Menge, aber auch in gewöhnlicher Steinkohlennaphtha, welche hauptsächlich aus den Benzolkohlenwasserstoffen besteht, konnte der Verf. die der Acetylenreihe nachweisen. Das Oel wurde wiederholt fractionirt und das constant bei 80—82° siedende, der Hauptmasse nach aus Benzol bestehende Product mit Brom versetzt, bis die Farbe desselben nicht mehr verschwand. Die entstandenen Bromide lassen sich nicht durch fractionirte Destillation vollständig von Benzol befreien, indem sie sich schon unter 100° unter Schwärzung und Entwickelung von Bromwasserstoff zersetzten. Die grösste Menge des Benzols wurde deshalb bei möglichst niedriger Temperatur entfernt und die im zurückbleibenden Gemenge enthaltenen Bromide mit Natrium zersetzt. Die so erhaltenen Kohlenwasserstoffe wurden wieder mit Brom behandelt und dann der Destillation unterworfen; nachdem das Benzol überdestillirt war, stieg die Temperatur rasch auf 200° und der Rückstand destillirte zwischen dieser Temperatur und 220° unter schwacher Entwickelung von Bromwasserstoff.

Bei der Analyse gab diese Flüssigkeit 64,3 p. c. Brom. Dieselbe ist ein Gemisch mehrerer Bromide, wahrscheinlich $C_6H_{12}Br_2$ (ber. 65,57 p. c.) $C_7H_{14}Br_2$ (ber. 62,02 p. c.) und $C_6H_{10}Br_2$ (ber. 66,11 p. c.) Die letztere Verbindung bildet den Hauptbestandtheil; setzt man nämlich einen Ueberschuss von Brom zu, so erwärmt sich die Flüssigkeit, und beim Erkalten scheiden sich farblose, nadelförmige Krystalle aus, deren Menge einige Tage lang zunimmt, so dass zuletzt das Ganze in einen Krystallbrei verwandelt ist. Durch Waschen mit kaltem Alkohol, worin die Krystalle wenig löslich sind, lassen sich überschüssiges Brom und die flüssigen Bromide leicht entfernen, und durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol erhält man mehrere Zoll lange, blendend weisse Krystallnadeln, welche bei 112° schmelzen und bei 318° ohne Zersetzung sieden. Die Zusammensetzung derselben ist $C_6H_{10}Br_4$ (gef. 79,64 Br; ber. 79,60 Br).

Das durch blosse fractionirte Destillation aus Steinkohlentheer erhaltene Benzol enthält eine ziemlich beträchtliche Menge des Kohlenwasserstoffs C_6H_{10}, welcher wahrscheinlich identisch mit dem von Caventou beschriebene Hexoylen ist, welches bei 80—85° siedet. (*Centrbl. 1865. S. 303*). Derselbe haftet dem Benzole hartnäckig an und lässt sich weder durch wiederholtes Behandeln mit Schwefelsäure noch durch wiederholtes Gefrierenlassen und Abpressen des flüssigen Theils vollständig entfernen; wohl aber lässt sich dies thun durch Zusatz einiger Tropfen Brom zu möglichst gereinigtem Benzol, Entfernung des Bromüberschusses mit Aetzkali und Rectificiren. So behandeltes Benzol löst sich in rauchender Schwefelsäure fast ohne Färbung und giebt ein beinahe farbloses Nitrobenzol. (*Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. 139. Hft. 2. S. 244. August 1866.*)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Einwirkung gewisser Protoxydsalze auf verschiedene Gase, von BERTHELOT. Ammoniakalisches Kupferchlorür absorbirt sofort: Sauerstoff, Kohlenoxyd, Acetylen, Aethylen, Allylen und Propylen (schwach), aber es wirkt nicht sofort auf Stickoxyd ein.

Schwefelsaures Eisenoxydul in einer Lösung von Ammoniak und Chlorammonium absorbirt, wie man weiss, rasch Sauerstoff und Stickoxyd. Es hat aber keine Einwirkung auf Acetylen, Allylen, Aethylen, Propylen oder Kohlenoxyd.

Schwefelsaures Chromoxydul in derselben Lösung absorbirt Sauerstoff, Stickoxyd, Acetylen, Allylen, es hat aber keine Wirkung auf Kohlenoxyd, Aethylen und Propylen. *(Bull. de la Soc. Chim. p. 193. Mars 1866.)*

Platinplattirte Kupferschalen für Laboratorien werden von SY und WAGNER in Berlin jetzt in solcher Vollkommenheit dargestellt, dass man die verschiedensten Säuren in beliebiger Concentration wochenlang darin aufbewahren kann, ohne dass sich eine Spur von Kupfer löst. Ebenso lassen sich auch die Säuren im Wasserbade, wie im freien Feuer darin erhitzen, ja selbst concentrirte Schwefelsäure darin abdampfen, ohne dass, besonders im letzteren Falle, das Platin sich ablöst und das Kupfer von der Säure angegriffen wird. *(Verhandl. d. Vereins z. Beförd. d. Gewerbfleisses in Preussen. S. 90. 1865.)*

Litterarische Neuigkeiten.

André-Pontier, ..., Manuel du distillateur amateur à l'usage des personnes à la campagne. Recueil pratique des liqueurs de table, hygiéniques, des eaux de toilette, etc., suivi d'une méthode facile d'essai des vins. Paris, l'auteur. 1866. 8. (96 S.) 2 fr. 50 ct.

de Argenti, Vicente Martin, Album de la flora médico-farmacéutica e industrial indígena y exótica ó sea coleccion de laminas iluminadas de las plantas de aplicacion en la medicina, farmacia, industria y artes, copiadas en su mayor parte del natural ó de los mejores dibujos que de ellas existen. Descripcion de las mismas con expresion de su duracion, localidad donde crecen y época en que florecen las de España, su sinonimia cientifica y vulgar, usos médicos, farmacéuticos é industriales, virtudes medicinales etc. etc. ordenadas segun al método natural de Mr. *de Candolle.* III tomos. Con 300 láminas iluminadas y los retratos de *Antonio José Cavanilles, Píramo de Candolle y Cárlos Linneo.* Madrid: Bailly-Baillière. Fol. (I: VIII, 114 S. II: 166 S. III: 226 S.) 300 Reales.

Aux photographes. Conseils et directions; par W. de B. Traité simplifié de photographie accompagné de notions chimiques pour préparer soi-même plusieurs produits. Moulins, impr. Fudez frères. 1866. 16. (52 S.)

Bini, ..., Considerazioni fisico-chimiche sull' assorbimento dei medicamenti minerali. Napoli, tipografia Servio Tullio. 8. (68 S.)

Daumas, Casimir, Les eaux minérales de Vichy, leur origine, leurs propriétés physiques et leur composition chimique, leur vertu, etc., suivies d'une note sur l'utilité des verres gradués pour boire les eaux à la source. Paris, L. Hachette & Co. 1866. gr. 18. (284 S.)

Geuther, A., Kurzer Gang in der chemischen Analyse. 2. verbesserte Auflage. Jena, Döbereiner. 1867. gr. 8. (32 S.) 1/6 Thlr.

Gunning, J. W., Leerboek der scheikunde ten behoeve van het elementaire onderwijs in deze wetenschap. 3 deelen. Schoonhoven, S. E. van Nooten. 8. 5 fl. 55 ct.

1. deel. De scheikunde der niet-metalen. 2. druk. 1865. (VIII, 268 S. mit 5 lithographirten Tafeln.) 2 fl.
2. - De scheikunde der metalen. 2. druk. 1864. (IV, 252 S. mit 2 lithogr. Tafeln.) 1 fl. 75 ct.
3. - Organische scheikunde. 2. druk. 1866. (VIII, 264 S. mit 1 lithogr. Tafel.) 1 fl. 80 ct.

Henrieck, G. A., Du tabac, son histoire, sa culture, sa fabrication, son commerce, ses propriétés médicales et toxiques, son influence sur l'homme, moyens d'en user selon son tempérament, d'en retirer la plus grande somme de bien-être et de jouissance et d'éviter les maux qui résultent de son abus. Paris, Desloges. 1866. gr. 18. (155 S.) 1 fr. 50 ct.

Hirzel, H. Georg, Ueber die Oxydationsproducte des Cumols. Inaugural-Dissertation. Göttingen, 1860. Leipzig, S. Hirzel. gr. 8. (40 S.) 8 Gr.

Jaquemet, Hippolyte, De l'influence des découvertes les plus modernes dans les sciences physiques et chimiques sur les progrès de la chirurgie. Paris, A. Delahaye. 1866. 8. (221 S.)

Kraupner, Franz, Hilfstafeln zur Berechnung der Bodenkrafterschöpfung und eines Bodenkraftersatzes auf Grund durchschnittlicher chemischer Analysen der landwirthschaftlichen Produkte und der gebräuchlichsten Dungmittel. Prag. 1866. gr. 12. (VI, 199 S. mit 1 Tab. in qu. Fol.) (Reichenecker.) 1 Thlr.

Lombardi, Antonio, Quadro indicanti i veleni più comuni contro i veleni, ed i mezzi per determinari i veleni. Cosenza, tipografia dell' Indipendenza. 8. (16 S.)

Macadam, Stevenson, The chemistry of common things. London: Nelson. 1866. 12. (186 S.) 1 sh. 6 d.

Massone, G. B., Sul rapporto presentato a nome della Commissione di statistica per le spese di farmacia al Congresso medico degli ospedali civili. Osservazioni. Genova, tipografia dei Sordo-muti. 8. (80 S.)

Minetti, Luigi, Acqua minerale di Celentino nella valle di Pejo; analisi chimica. Cremona, tipografia Montaldi. 16. (35 S.)

Orlandini, Carlo, Della fabbricazione dei colori ricavati dal carbon fossile. Milano, tipografia Chiusi. gr. 8. (22 S.)

Pollacci, Egidio, Analisi chimica dei vini della provincia senese. Siena, tipografia Mucci. 4. (64 S.)

Pouriau, A. F., Manuel du chimiste-agriculteur. Paris, E. Lacroix. 1866. gr. 18. (XII, 460 S.)

Rossi-Scotti, Conte Giovanni Battista, Delle acque minerali di S. Galgano di Perugia. Memorie istoriche seguite dai relativi studi analitici de Sebastiano Purgotti. Perugia, tipografia Bartelli. 8. (28 S.)

Savi, Paolo, e Giuseppe **Orosi**, Notizie geologiche e chimiche intorno alle acque acidule e ferruginose di S. Quirico presso Livorno. 2. edizione. Livorno, tipografia La Minerva. 8. (48 S.)

Selmi, Antonio, Manuale di chimica inorganica, disposto secondo i programmi ministeriali ad uso degli istituti tecnici. Torino, tipografia scolastica di Franco S. e figli. 16. (328 S.)

Sestini, Fausto, Analisi chimica, con illustrazione medica de Decio Valentini, delle acque minerali di Loreto [Romagna], proprietà dei fratelli *Brasini* di Forlì. Forlì, tipografia Casali. 8. (48 S.)

Taddei, Gioachino, Acqua mefitico-alcalina di Collalli, illustrata dall' esposizione dell' analisi chimica, e dall' indicazione delle principali proprietà mediche. Firenze, tipografia Birindelli. 8. (29 S.)

Targioni-Tozzetti, Adolfo, La grotta di Monsummano. Osservazioni chimiche. Pescia, tipografia Vannini. 16. (36 S.)

Tassinari, P., Sunto delle lezioni di chimica. 3 dispense. Pisa, tipografia Pierrazzi. 16. (1: 164 S. 2: 101 S. 3: 111 S.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 52. Neue Folge. 11. Jahrg. 10. October 1866.

Inhalt. Untersuchungen über einbasische Kohlenstoffsäuren. I. Ueber die Essigsäure. 2. Abhandlung. Von Dr. Rud. Brandes. — Ueber die Malonsäure, von Carl Heintzel. — Vorläufige Mittheilung über den Phenyläther, von C. Lesimple. — Ueber den Ursprung der natürlichen Kohlenwasserstoffe und der brennbaren Mineralien, von Berthelot. — Ueber die Corrosion des Bleies im Wasser, von Stalmann. — Ueber die Verschiedenheit der Asche in den einzelnen Bestandtheilen der Kartoffel, von Prof. Dr. A. Vogel. — Messing auf Glas zu kitten.

Untersuchungen über einbasische Kohlenstoffsäuren,

I. Ueber die Essigsäure.

2. Abhandlung.

Von Dr. Rud. Brandes.

Die Producte, welche bei der Einwirkung des Natriums auf das Aethylensalz der Essigsäure entstehen, hat Geuther (s. dies. Jahrg. No. 50 u. 51) ausführlicher mitgetheilt. Auf seine Veranlassung hat der Verf. die gleiche Untersuchung des Methylensalzes der Essigsäure ausgeführt. Es bot diese Untersuchung noch ein besonderes Interesse deshalb dar, weil durch sie entschieden werden konnte, ob das Athylen in der Aethylendimethylencarbonsäure (Aethyldiacetsäure) aus dem Aethylen des Essigäthers stamme, oder ob es vielleicht durch einen Reductionsprocess aus der Essigsäuregruppe hervorgegangen sei. Des Verf.s Versuche zeigen, dass das Erstere der Fall ist.

Der Verf. macht zuvörderst auf die Schwierigkeiten aufmerksam, welche die Darstellung des letzteren in reinem Zustande darbietet. Zu diesem Zwecke wurde käuflicher Methylalkohol auf die gewöhnliche Weise mittels Chlorcalcium gereinigt. Zwei Theile desselben wurden mit fünf Theilen fein geriebenen, vorher geschmolzenen essigsauren Natrons und sechs Theilen concentrirter Schwefelsäure in einer Retorte, die mit einem Kühler verbunden war, zusammengebracht. Die Einwirkung beginnt ohne Feuer, später müss sie durch gelindes Erwärmen unterstützt und so lange unterhalten werden, bis in der Retorte schwere, flüchtige Dämpfe von Essigsäure sichtbar sind.

Destillat wird zur Entfernung des Methylalkohols sowohl, als der Essigsäure mit dem vier- bis fünffachen Volum einer gesättigten Kochsalzlösung wiederholt tüchtig geschüttelt, wonach letztere durch Wegheben von dem oben schwimmenden Aether entfernt, und dieser nach dem Entwässern über Chlorcalcium mehrmals mit eingesenktem Thermometer fractionirt wird. Das bis 57° übergehende Destillat, von welchem man wohl annehmen konnte, dass es fast reiner Essigsäure-Methyläther ist, wurde zunächst zur weiteren Reinigung mit Natrium behandelt.

In einer tubulirten Retorte, deren Hals schräg aufwärts gestellt und mit einem Kühlrohre verbunden war, wurde zu dem Essigsäure-Methyläther Natrium in dünnen Scheiben gebracht, und ein langsamer Strom von trockenem Wasserstoffgas darüber geleitet, um die Luft aus dem Apparate zu verdrängen, damit nicht diese zur Oxydation des Natriums oder zur Bildung von braunen harzartigen Körpern Veranlassung gäbe. Sogleich nach dem Zusammenkommen des Natriums mit dem Aether begann eine Wasserstoffgasentwickelung, und das Natrium überzog sich dabei mit einem weissen Salze. Dasselbe brachte Anfangs eine Trübung der Flüssigkeit hervor, bald aber schied sich davon im Verhältnisse zur Auflösung des Natriums mehr und mehr ab. Nach vollständiger Lösung des zugefügten Natriums wurde der Hals der Retorte nach abwärts gekehrt, und die Flüssigkeit aus dem Wasserbade abdestillirt.

Die Analyse des in der Retorte zurückgebliebenen weissen Salzes liess dieses als wasserfreies essigsaures Natron erkennen.

Der überdestillirte Essigsäure-Methyläther wurde wieder auf gleiche Weise mit etwas Natrium behandelt. Dabei fand Anfangs wieder Abscheidung von essigsaurem Natron statt, nach einiger Zeit jedoch hörte dieselbe auf, das Natrium blieb blank, und die Wasserstoffentwickelung trat lebhafter ein. Da jetzt der Aether völlig rein sein musste, so wurde abdestillirt, und das Destillat zur Untersuchung verwandt. Es wurde ihm in dem Apparate wie vorher nach und nach bis 12 p. c. seines Gewichtes Natrium zugefügt. Anfangs war die Einwirkung längere Zeit sehr lebhaft, später, als die Flüssigkeit sich mehr verdickt und zugleich eine gelbe bis hellbraune Farbe angenommen hatte, musste sie durch schwaches Erwärmen unterstützt werden. Gegen Ende schied sich ein durch eingeschlossene Flüssigkeit gelblich gefärbtes Salz aus. Nachdem das Natrium vollständig gelöst war, wurde die Retorte erkalten und einige Zeit ruhig stehen gelassen; die hellgelbe Salzmasse hatte sich in grosser Menge abgesetzt, und darüber stand eine bräunliche Flüssigkeit, welche abgegossen und mit Natrium von Neuem behandelt werden konnte.

Der Rückstand in der Retorte wurde erwärmt, bis er flüssig geworden, dann in einige grosse Kochflaschen ausgegossen und mit wasserfreiem Aether gewaschen; bei einer späteren Darstellung wurde die Masse gleich in der Retorte mit Aether übergossen, sie quoll damit [illegible] und konnte so daraus entfernt werden. Sie wurde auf ein vorher [illegible]cknetes Filter gebracht, durch mehrmaliges Nachgiessen von

wasserfreiem Aether ausgewaschen und entfärbt, dann zwischen Fliesspapier möglichst ausgepresst, und zuletzt über Schwefelsäure vollständig getrocknet.

Die Zersetzung des Essigsäure-Methyläthers durch Natrium verläuft ganz analog der Zersetzung des Essigsäure-Aethyläthers. Es findet die Einwirkung zwischen je 2 Mischungsgewichten nach folgender Gleichung statt:

$$\left.\begin{matrix} \mathrm{CH_2,CO_2}\left\{\begin{matrix}\mathrm{HO}\\ \mathrm{HO,CH_2}\end{matrix}\right. \\ \mathrm{CH_2,CO_2}\left\{\begin{matrix}\mathrm{HO}\\ \mathrm{HO,CH_2}\end{matrix}\right. \end{matrix} + 2\,\mathrm{Na}\right\} = \left\{\begin{matrix} \mathrm{CH_2}\left\{\begin{matrix}\mathrm{HO}\\ \mathrm{NaO}\end{matrix}\right. + 2\,\mathrm{H} \\ + \left.\begin{matrix}\mathrm{CH_2,CO_2}\\ \mathrm{CH_2,CO_2}\\ \mathrm{CH_2}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\mathrm{HO}\\ \mathrm{NaO}\end{matrix} \end{matrix}\right.$$

Als Zersetzungsproducte treten also Wasserstoff, Methyläthernatron und das Natronsalz einer neuen Säure, der *Methylendimethylencarbonsäure* (*Methyldiacetsäure*) auf.

Das oben erhaltene Filtrat, der braun gefärbte Aether, musste das bei der Zersetzung gebildete Methyläthernatron und etwas von dem Natronsalze der neuen Säure enthalten. Um diese zu trennen, so dass einestheils Methylalkohol wiedergewonnen, anderentheils die Säure verwerthet werden konnte, wurde der Aether abdestillirt, der braune krystallinische Rückstand in Wasser gelöst, welches das Methyläthernatron in Methylalkohol und Natronlauge zersetzte, die Flüssigkeit schwach angesäuert und, da sie dadurch getrübt wurde, filtrirt. Auf dem Filter blieb der ausgeschiedene Farbstoff. als braune, eigenthümlich riechende, harzartige Masse zurück. Das Filtrat wurde wieder neutralisirt und mit einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd versetzt, wodurch ein graublauer Niederschlag, das unreine Kupfersalz unserer Säure, entstand. Nach dem Abfiltriren desselben wurde der Methylalkohol aus dem Wasserbade abdestillirt.

Da das Natronsalz für die Darstellung der Säure, wie ihrer meisten Verbindungen, als Ausgangspunkt dient, so sollen seine Eigenschaften gleich hier beschrieben werden. Es lässt sich durch genügendes Waschen mit Aether, worin es schwer löslich ist, ziemlich leicht von dem Farbstoffe befreien und so ganz weiss erhalten. In Wasser löst es sich leicht mit alkalischer Reaction. In Aether ist es, wie schon angegeben, schwer löslich, leichter jedoch in Aether, dem etwas Alkohol zugesetzt ist. An der Luft zersetzt es sich allmälig durch den Wassergehalt derselben bei gewöhnlicher Temperatur, schnell dagegen, wenn es in wässriger Lösung gekocht wird, unter Bildung von Kohlensäure, Aceton und Methylalkohol. Zur Nachweisung dieser Zersetzung wurden 10 Grm. des Natronsalzes in einer mit Kühler verbundenen Kochflasche mit Wasser übergossen, allmälig erwärmt, und dann unter starkem Kühlen so lange gekocht, bis im Kühlrohre keine ölig fliessenden Streifen mehr sichtbar waren. Während des Kochens entwickelte sich ein Gas, welches durch Trübung von Kalkwasser als Kohlensäure erkannt werden konnte.

Der Rückstand in der Kochflasche, der aus kohlensaurem Natron

bestehen musste, wurde zur Entfernung von möglicherweise dem ursprünglichen Salze beigemengt gewesenem essigsauren Natron nach dem Verdunsten zur Trockne mit absolutem Alkohol behandelt. Danach wog er 3,61 Grm. Auf reines kohlensaures Natron berechnet hätte er 3,83 Grm. wiegen sollen.

Das Destillat von Aceton und Methylalkohol wog, nachdem es durch mehrmaliges Rectificiren Anfangs für sich und zuletzt über Aetzkalk vollständig vom Wasser befreit war, 5,7 Grm., während es 6,5 Grm. hätte wiegen müssen, ein bei der Flüchtigkeit der betreffenden Substanzen als genügend zu betrachtendes Resultat. Zur Trennung und Nachweisung seiner beiden Bestandtheile wurde das Destillat mit Chlorcalcium versetzt, unter öfterem Umschütteln längere Zeit damit in Berührung gelassen, und dann das von der krystallisirten Verbindung des Methylalkohols mit dem Chlorcalcium aus dem Wasserbade abdestillirte Aceton analysirt. Die Analyse ergab: 54,5 C und 10,9 H. Diese Zahlen, welche zwischen den berechneten von Aceton und Methylalkohol liegen, liessen schliessen, dass die angewandte Substanz noch ein Gemisch von beiden war. Die Flüssigkeit wurde daher vorsichtig fractionirt, und die von 55—57° überdestillirte Portion zu einer zweiten Analyse benutzt.

		ber.	gef.
C_3	=	62,07	61,5
H_6	=	10,35	10,4

Letztere Zahlen können wohl als das Vorhandensein des Acetons hinlänglich beweisend angesehen werden.

Der Methylalkohol wurde seinerseits durch Geruch und Siedepunkt erkannt.

Die Zersetzungsgleichung ist demnach folgende:

$$2\left[\begin{matrix}CH_2,CO_2\\CH_2,CO_2\\CH_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}HO\\NaO\end{matrix}\Big] + 6\,HO = \left\{\begin{matrix}2\left[\begin{matrix}CH_4\\CH_2\end{matrix}\right)CO_2\Big] + \begin{matrix}NaO\\NaO\end{matrix}\Big\}CO_4\\ +\,2\left[\begin{matrix}CH_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\Big] + CO_4\end{matrix}\right.$$

Es bildet sich offenbar zuerst doppeltkohlensaures Natron, welches durch das Erhitzen die Hälfte seiner Kohlensäure verliert.

Die *Methylendimethylencarbonsäure* $C_5H_8O_6$ (*Methyldiacetsäure*) kann in freiem Zustande aus dem Natronsalze auf verschiedene Weise erhalten werden. Die einfachste und ergiebigste Art der Darstellung ist folgende: In einem Cylinder mit eingeschliffenem Stöpsel wird das Natronsalz in kaltem Wasser gelöst und die Säure durch Essigsäure ausgeschieden. (10 Grm. des Salzes erfordern ungefähr 4,5 Grm. Essigsäure.) Die Flüssigkeit wird sodann mit Aether geschüttelt, welcher die Säure aufnimmt, der Aether abgehoben und nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation aus dem Wasserbade abdestillirt. Als Rückstand bleibt eine etwas gelb gefärbte Flüssigkeit, welche zur weiteren Reinigung fractionirt wird. Bis 135° ging wenig einer Flüssigkeit, die zumeist aus Essigsäure bestand, über, die Haupt-

menge aber zwischen 162—168°. Im Destillirapparate blieb etwas braungefärbte Substanz zurück, aus welcher sich nach einiger Zeit nadelförmige Krystalle abgeschieden hatten. (Davon später.) Beim nochmaligen Rectificiren des zwischen 162—168° aufgefangenen farblosen Destillates wurde zugleich der Siedepunkt der Säure bestimmt und die von 165—167° übergegangene Portion zur Elementaranalyse benutzt.

		ber.	gef.
C_5	=	51,7	52,1
H_8	=	6,9	7,1

Der etwas höher gefundene Kohlenstoffgehalt ist jedenfalls Folge einer geringen Beimengung der erwähnten krystallisirbaren Substanz, welche, obgleich für sich viel höher siedend, doch sehr leicht mit den Dämpfen der Methylendimethylencarbonsäure übergeführt wird.

Eine andere Methode, die Säure zu erhalten, ist folgende:

In einer horizontal in einem Luftbade liegenden Glasröhre, deren eines Ende in eine nach abwärts gerichtete Spitze ausgezogen ist, wird das Natronsalz, während ein Strom von trockener Kohlensäure darüber geht, allmälig erwärmt, zuletzt bis auf 170°. Es destillirte davon eine farblose Flüssigkeit ab, welche ungefähr 28—30 p. c. der angewandten Salzmenge betrug. In der Röhre bleibt ein braungefärbter Rückstand, auf den der Verf. später zurückkommt.

Durch Fractioniren des Destillates wurde die Säure rein erhalten. Zuerst ging eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit über, welche dem Geruche wie dem Siedepunkte nach grösstentheils Essigsäure-Methyläther war; von 130° an verdichteten sich, während das Thermometer rasch bis auf 162° stieg, nur einige ölige, langgezogene Tropfen; in derselben Form destillirte dann die Hauptmenge von 162—168° über. Auch hier blieb beim Rectificiren der Säure etwas höher siedender, brauner, harzartiger Rückstand, in dem sich nach dem Erkalten Krystalle gebildet hatten, wie bei der vorigen Darstellung.

Die Analyse des bei 167° übergegangenen Destillates ergab:

		ber.	gef.
C_5	=	51,7	51,9
H_8	=	6,9	7,1

Während Geuther fand, dass beim Erwärmen des äthylendimethylencarbonsauren Natrons im Kohlensäurestrome die übergeleitete Kohlensäure ohne Einfluss auf das Salz war, indem Rückstand und Destillat zusammen wieder das Gewicht des angewandten Salzes gaben, scheint in diesem Falle immer etwas Kohlensäure aufgenommen zu werden. Bei angewandten 8 Grm. des Salzes betrug nämlich das Gewicht des Rückstandes 6 Grm., das des Destillates nahe an 3 Grm.; bei 24 Grm. Salz wog der Rückstand = 20 Grm., das Destillat = 7 Grm.; also auf 8 Grm. des Salzes kommt eine Aufnahme von ungefähr 1 Grm. Kohlensäure.

Die Gruppirungsweise der Elemente in der Methylendimethylen-

carbonsäure wird nach der Geuther'schen Schreibweise analog der Aethylendimethylencarbonsäure durch folgende Formel ausgedrückt:

$$\left.\begin{matrix} CH_2,CO_2 \\ CH_2,CO_2 \\ CH_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}$$

nach der Substitutionstheorie wird sie als eine Essigsäure anzusehen sein, in welcher 1 Wasserstoff durch Acetyl, und 1 Wasserstoff durch Methyl ersetzt ist

$$= \left.\begin{matrix} C_2H\,(CH_3)\,(C_2H_3O_2)O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2.$$

Diese Säure ist eine farblose Flüssigkeit mit dumpfem, obstartigem, verdünnt ganz angenehmem Geruche, deren spec. Gew. 1,037 bei + 9° beträgt. Ihr Siedepunkt liegt bei 160°—170° (corr.). Eine ganz charakteristische Reaction giebt sie mit Eisenchlorid: eine schöne dunkelkirschrothe, selbst bei starker Verdünnung noch rosenrothe Färbung, die allmälig dunkler wird.

Diese Färbung ist nahe verwandt derjenigen, welche die Aethylendimethylencarbonsäure zeigt, nur ist das Roth höher, nicht so violet wie dort. Blaues Lackmuspapier wird von der Säure in reinem Zustande kaum verändert, erst auf Zusatz von Wasser wird es schwach geröthet. Für sich scheint die Säure durch Wasser nicht zersetzt zu werden, denn beim Destilliren geht sie leicht mit den Wasserdämpfen über und erscheint im Destillate wieder in öligen Tropfen, welche durch starkes Schütteln zum Theil in dem Wasser gelöst werden. Wenn man dagegen die Säure bei Gegenwart von Wasser mit starken Säuren oder Basen erwärmt, so findet dieselbe Zersetzung statt, welche das Natronsalz durch Kochen mit Wasser erleidet. Diese Zersetzung wurde nachgewiesen durch Erwärmen der Säure mit wenig Wasser und etwas concentrirter Chlorwasserstoffsäure. Es begann sogleich eine Gasentwickelung und zwar von Kohlensäure, die durch Trübung von Kalkwasser erkannt wurde; zugleich destillirte eine leicht flüchtige, farblose Flüssigkeit über vom Geruche eines Gemisches von Aceton und Methylalkohol; dieselbe reducirte beim Erwärmen eine ammoniakalische Silberlösung.

Salze der Methylendimethylencarbonsäure. Methylendimethylencarbonsaures Kupferoxyd. — Die Darstellung dieses Salzes geschah auf folgende Weise: Zu reiner, in einem Stöpselcylinder befindlicher Säure wurde so lange Barytwasser filtrirt, bis sie sich vollständig gelöst hatte und neutrale Reaction eingetreten war. Auf Zusatz einer neutralen Lösung von essigsaurem Kupferoxyd schieden sich nach einiger Zeit Krystalle des Kupfersalzes aus. Nachdem diese abfiltrirt waren und in der Lösung auch nach längerem Stehen sich keine Krystalle mehr gebildet hatten, bewirkte ein Alkoholzusatz die Abscheidung von noch mehr dieser Krystalle. Beide Portionen derselben wurden nach dem Abfiltriren und vorsichtigem Abwaschen auf Fliesspapier an der Luft getrocknet. Die Analyse ergab für sie die Formel: $C_5H_7O_5$, $CuO + 2\,aq.$

Die Farbe dieses wasserhaltigen Kupfersalzes ist blassgrün, in Wasser ist es schwer löslich, in Alkohol unlöslich. Trocken im Röhrchen erhitzt, schmilzt es zuerst, bald aber zersetzt es sich unter Schwärzung und Sublimation von farblosen wolligen, nadelförmigen Krystallen. Kocht man es mit Wasser, so wird es allmälig dunkler, zuletzt schwarz, während sich die Säure abscheidet, welche sich deutlich durch den Geruch zu erkennen giebt. In den beiden letzten Fällen ist das Verhalten das gleiche, wie bei der Aethyldiacetsäure. (Vergl. *die Abhandlung v. Geuther, S. 79 u. 795*).

Das *methylendimethylencarbonsaure Aethylen* (*Methyldiacetsaures Aethyl*) wird erhalten durch Einwirkung von Iodwasserstoff-Aethylen (Iodäthyl) auf methylendimethylencarbonsaures Natron in der Hitze. Zu diesem Zwecke wurde das über Schwefelsäure getrocknete Natronsalz mit etwas mehr als gleichem Mischungsgewichte Iodäthyl (10 Grm. Salz und 13 Grm. Iodäthyl) in einer zugeschmolzenen Glasröhre 2 — 3 Tage lang im Oelbade erhitzt bei allmälig, zuletzt auf ungefähr 170° gesteigerter Temperatur. Bis gegen 120° war keine Veränderung des Inhalts bemerkbar, über dieser Temperatur fing das Salz nach und nach an, zusammenzusintern, während die Flüssigkeit sich vermehrte. — Es ist gerathen, vor Beendigung der Einwirkung ein- oder zweimal das offenbar infolge von geringer Feuchtigkeit entstehende Kohlensäuregas durch Oeffnen des Rohres in der Flamme entweichen zu lassen. — Der Röhreninhalt wurde darauf mit Wasser geschüttelt, das feste Salz, Iodnatrium, löste sich darin, während sich eine etwas bräunlich gefärbte ölige Flüssigkeit abschied. Nachdem dieselbe durch Abheben von der Salzlösung getrennt worden war, wurde sie über Chlorcalcium entwässert und durch fractionirte Destillation gereinigt. Bis 100° ging das überschüssige Iodäthyl und etwas Essigsäure-Aethyläther über, dann stieg das Thermometer rasch, bis zwischen 160° und 190° die Hauptmenge überdestillirte. — Aus dem im Destillirapparate gebliebenen, braungefärbten geringen Rückstande wurde durch Destilliren mit Wasser noch etwas von der Verbindung gewonnen. — Das zwischen 184° —186° übergegangene Destillat wurde zur Analyse I benutzt. Da aber die erhaltenen Resultate mit der Berechnung nicht ganz übereinstimmten, so wurde die Flüssigkeit noch einmal rectificirt und einer Analyse II unterworfen.

	ber.	gef. I.	gef. II.
C_7 =	58,3	59,2	58,2
H_{12} =	8,4	8,4	8,6
O_6 =	33,3	—	—
	100,0		

Diese Verbindung ist demnach wirklich der Aethyläther der Methylendimethylencarbonsäure, durch Umsetzung nach folgender Gleichung gebildet:

$$\left.\begin{matrix}CH_2, CO_2\\ CH_2, CO_2\\ CH_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}HO\\ NaO\end{matrix} + C_2H_4, HI = \left.\begin{matrix}CH_2, CO_2\\ CH_2, CO_2\\ CH_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}HO\\ HO, C_2H_4\end{matrix} + NaI$$

Das methylendimethylencarbonsaure Aethylen ist in reinem Zustande eine farblose Flüssigkeit, welche bei 189°,7 (corr.) siedet und ein spec. Gew. von 0,995 bei + 14° besitzt. In Wasser ist es wenig löslich. Mit Eisenchloridlösung giebt es sogleich eine prachtvoll violetrothe Färbung, welche der des Nitroprussidnatriums mit Schwefelalkalien am genauesten zu vergleichen ist.

Diese Verbindung ist nur isomer, nicht identisch mit dem von Geuther dargestellten äthylendimethylencarbonsauren Methylen (dem Aethyldiacetsäure-Methyläther), und unterscheidet sich von diesem durch ein etwas geringeres specifisches Gewicht, durch einen etwas höheren Siedepunkt, sowie hauptsächlich durch die Reaction mit Eisenchlorid.

Diese Thatsache sowohl als auch die oben nachgewiesene Existenz der Methylendimethylencarbonsäure zeigen daher, dass auch das Aethylen in der Aethylendimethylencarbonsäure aus der mit der Essigsäure verbundenen Wasserstoffbase stammt und nicht durch einen Reductionsprocess aus der Essigsäuregruppe entstanden ist.

Auf dieselbe Weise, wie oben angegeben worden ist, erhält man das *methylendimethylencarbonsaure Methylen*, wenn man anstatt Iodäthyl Iodmethyl anwendet (10 Grm. Natronsalz und 12 Grm. Iodmethyl). Die bei der Einwirkung dieser Körper erhaltene gelbe, ölige Flüssigkeit wurde, nachdem sie durch Chlorcalcium entwässert war, fractionirt, wobei die Hauptmenge von 145—175° überging. Im Destillirapparate blieb auch hier wenig einer schwarzbraunen Substanz zurück, die, mit Wasser destillirt, noch einige Tropfen des Aethers lieferte. Nach nochmaliger Rectification des Aethers wurde die von 174°—175° übergegangene Portion analysirt. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel:

$$\begin{matrix} CH_2, CO_2 \\ CH_2, CO_2 \\ CH_2 \end{matrix}\Big|\begin{matrix} HO \\ HO, CH_2 \end{matrix}$$

ausgedrückt.

	ber.	gef.
C_6 =	55,4	55,8
H_{10} =	7,7	7,9
O_6 =	36,9	—
	100,0	

Der Methyldiacetsäure-Methyläther ist ebenfalls eine farblose Flüssigkeit, welche verdünnt einen krausemünzähnlichen Geruch hat. Er siedet bei 177,4° (corr.) und besitzt ein spec. Gew. von 1,020 bei + 9°. Auch diese Verbindung giebt mit Eisenchlorid sogleich eine violetrothe Färbung wie die vorige. Beide Aetherarten dieser Säure unterscheiden sich dadurch von den gleichen Aetherarten der Aethyldiacetsäure, welche sich mit Eisenchloridlösung „blau wie Kupferoxyd-Ammoniak" färben.

Einwirkung von Ammoniak auf methylendimethylencarbonsaures Aethylen. — Das Aethylensalz der Methylendimethylencarbonsäure wurde in einem Glascylinder mit eingeschliffenem Stöpsel

mit seinem vierfachen Volum concentrirten Ammoniaks zusammengebracht und unter häufigem Umschütteln damit in Berührung gelassen. Nach ungefähr 14 Tagen waren allmälig zwei Dritttheile des Aethers in Lösung gegangen, indem zugleich das übrig gebliebene eine Drittheil als eine schwere, ölartige Substanz I zurückgeblieben war; ein Verhalten, wie es ähnlich bei dem äthylendimethylencarbonsauren Aethylen von Geuther beobachtet worden ist, nur war dort die in Wasser unlösliche Verbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt, während unsere selbst bei — 6° nicht in festem Zustande zu erhalten war. Nachdem die wässerige Lösung II davon abgehoben war, wurde das Oel (I) über Schwefelsäure getrocknet und analysirt. Demnach kommt der Verbindung die Formel:

$$C_7H_{13}NO_4$$

zu.

C_7	=	58,7	59,1
H_{13}	=	9,1	9,5
N	=	9,8	9,9
O_4	=	22,4	—
		100,00	

Es sind zwei Arten möglich, wie in ihr die Elemente gruppirt angenommen werden können, einmal kann man sie als das Amid einer Aethyl-Methyldiacetsäure:

$$\left.\begin{matrix} CH_2, CO_2 \\ CH_2, CO_2 \\ CH_2 \\ C_2H_4 \end{matrix}\right\} H_3N$$

(Aethylenmethylendimethylencarbon-Ammoniak), ein anderes Mal als das Aethylamid der Methyldiacetsäure:

$$\left.\begin{matrix} CH_2, CO_2 \\ CH_2, CO_2 \\ CH_2 \end{matrix}\right\} H_3N, C_2H_4$$

(Methylendimethylencarbon-Aethylenammoniak) ansehen.

Welche von den beiden Auffassungen die richtigste ist, wagt der Verf. nicht zu entscheiden.

Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löst sie sich leicht und bleibt nach dem Verdunsten derselben unverändert zurück. Lässt man sie längere Zeit an der Luft stehen, so verdickt sie sich allmälig und wird zuletzt zähe wie Harz. —

Wie aus Obigem ersichtlich, ist anzunehmen, dass sich die Aetherarten der Methyldiacetsäure gegen Ammoniak analog denen der Aethyldiacetsäure verhalten. Demnach musste sich in der wässerigen Lösung II ausser dem überschüssigen Ammoniak noch eine Ammoniakverbindung befinden, zu deren Bildung die in Lösung gegangenen zwei Dritttheile des Aethers verwendet waren. Um sie für sich zu erhalten, wurde die Flüssigkeit über Schwefelsäure gestellt. Nachdem alles Wasser und das überschüssige Ammoniak verdunstet w[illegible]

krystallisirte Masse zurück, welche durch wenige Tropfen einer gelben dickflüssigen Substanz gefärbt war. Zur Entfernung dieser Beimischung, die sich nicht gut abgiessen liess, wurde der ganze Rückstand auf Fliesspapier gebracht und gepresst. Dabei zeigte sich jedoch bald, dass dieser Weg zur Reinigung der Substanz ohne grossen Verlust nicht anzuwenden war, da dieselbe noch während des Pressens Wasser anzog und sich in eine breiige Masse verwandelte. Sie wurde daher in möglichst wenig Wasser wieder gelöst und abermals über Schwefelsäure gestellt. Als dann nach einiger Zeit der grösste Theil in Form von seideglänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln auskrystallisirt war, wurde der Rest der Lösung (ein Gemisch der krystallisirbaren Verbindung und der öligen Tropfen) abgegossen und die Krystalle, auf Fliesspapier und über Schwefelsäure getrocknet, fast ganz weiss und rein erhalten. Sie schmelzen bei 82—83° und erstarren wieder bei 70°. Sie besitzen einen starken, dem Acetamid ähnlichen Geruch. Sie ganz wasserfrei zur Analyse zu bekommen, war mit ziemlicher Schwierigkeit verbunden. Zu diesem Zwecke wurde die dazu bestimmte, in einem Platinschiffchen abgewogene Menge, Anfangs im Exsiccator über Schwefelsäure, dann unter der Luftpumpe entwässert. Die ersten 3 Tage war der Verlust ziemlich bedeutend, indem er mehrere Milligramme betrug, später jedoch blieb er so constant, dass für jeden Tag nur 1 Milligram Gewichtsabnahme (in Folge der Flüchtigkeit der Verbindung) eintrat. Die Analyse ergab: 52,17 C, 8,74 H und 12,94 N. Diese Ammoniakverbindung musste sich von der ersten nur durch den Mindergehalt von einem Kohlenwasserstoff unterscheiden; es konnte das entweder das Aethylen oder das Methylen sein. Die Zusammenstellung der analytischen Resultate spricht nun jedenfalls für den Austritt von Aethylen, welches, mit 2 Mgt. Wasser verbunden, Alkohol gebildet hatte.

Unter dieser Voraussetzung wird ihre Zusammensetzung durch die Formel:

$$C_5H_2NO_4$$

ausgedrückt: wäre Methylen ausgetreten, so würde ihr die Formel:

$$C_6H_{11}NO_4$$

zukommen.

	ber.	gef.		ber.
C_5	= 52,17	52,17	C_6	= 55,8
H_9	= 7,83	8,74	H_{11}	= 8,5
N	= 12,17	12,94	N	= 10,9

Der zu hoch gefundene Wasserstoffgehalt muss, wenigstens zum Theil wohl, der Eigenschaft der Verbindung, ausserordentlich hygroskopisch zu sein, zugeschrieben werden.

Unsere Verbindung ist demnach das Amid der Methyldiacetsäure (= Methylendimethylencarbon-Ammoniak) =

$$= \left.\begin{matrix} CH_2.CO_2 \\ CH_2.CO_2 \\ CH_2 \end{matrix}\right\} H_3N.$$

Das Vorhergehende zeigt also, dass die Einwirkung des Ammoniaks auf den Aether der Methyldiacetsäure nach folgender Gleichung verläuft:

$$2\left[\begin{matrix}CH_2,CO_2\\CH_2,CO_2\\CH_2\end{matrix}\Big|\begin{matrix}HO\\HO,C_2H_4\end{matrix}\right]+2H_3N=\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CH_2,CO_2\\CH_2,CO_2\\CH_2\end{matrix}\right\}H_3N,C_2H_4+2HO\\+\left.\begin{matrix}CH_2,CO_2\\CH_2,CO_2\\CH_2\end{matrix}\right\}H_3N+\begin{matrix}C_2H_4\\\end{matrix}\Big|\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\end{matrix}\right.$$

Dehydracetsäure. — Es wurde schon früher erwähnt, dass beim Rectificiren der Methylendimethylencarbonsäure bei dem im Destillirapparate hinterbliebenen Farbstoffe immer etwas krystallisirte Substanz zurückblieb, die mit Wasserdämpfen überdestillirt werden konnte. Da diese Substanz ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser und ihrem Aussehen nach viel Aehnlichkeit mit der Dehydracetsäure hatte, so wurde die geringe so erhaltene Menge benutzt, um den Schmelzpunkt zu bestimmen. Dieser lag in der That, wie der der Dehydracetsäure, bei 109°. Dass diese Substanz wirklich Dehydracetsäure, überdestillirt mit den Dämpfen von Wasser und noch vorhandener Methylendimethylencarbonsäure, war, zeigt die Bildung derselben bei der Destillation der ursprünglichen Natronverbindung im Kohlensäurestrome, wie sie oben bei der einen Darstellung der Methylendimethylencarbonsäure mitgetheilt worden ist. Der dabei im Rohre bleibende Rückstand ist ausser kohlensaurem Natron und braunem Harze nichts Anderes, als dehydracetsaures Natron. Zur Abscheidung der Säure wurde dieser bräunliche, zusammengesinterte Rückstand in einer Kochflasche in möglichst wenig Wasser gelöst, dann filtrirt, und dem Filtrate reine Chlorwasserstoffsäure zugesetzt, wodurch starke Kohlensäureentwickelung und Abscheidung einer hellbraunen, holzartigen Masse erfolgte. Zur Vertreibung der Kohlensäure wurde die Flasche erwärmt.

Die ausgeschiedene Masse, von welcher sich die Flüssigkeit nach dem Erkalten vollständig abgiessen liess, wurde mit Aether übergossen, worin sie sich bis auf wenige braune Flocken mit hellbrauner Farbe löste. Die wässrige Flüssigkeit wurde nun ebenfalls einige Male mit Aether geschüttelt, um etwa darin gelöste Säure zu gewinnen, die ätherische Lösung mit einer Pipette jedesmal abgehoben und zu der obigen gebracht. Nach dem Filtriren derselben wurde der Aether aus dem Wasserbade abdestillirt, wonach als Rückstand eine braune, dickflüssige Masse blieb, welche nach vollständigem Erkalten in nadelförmigen Krystallen erstarrte. Da es sich zeigte, dass die Krystalle in kaltem Wasser schwer, in warmem Wasser dagegen leicht löslich waren, so wurde dieses Verhalten zur Reinigung der Säure benutzt. Der Rückstand wurde nämlich mit Wasser übergossen und in einem Wasserbade unter häufigem Umschütteln erwärmt; es löste sich Alles zu einer klaren, hellbraunen Flüssigkeit. Beim Erkalten schied sich daraus zuerst das mitgelöste Harz aus, welches nun durch rasches Filtriren von der später auskrystallisirenden Säure getrennt werden konnte. Letztere wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt; da aber

ihr Aussehen immer noch gelblich war, so wurde sie destillirt. Ihr Siedepunkt war der der Dehydracetsäure (269,6°), mit der sie auch ausserdem gleichen Schmelzpuknt (109°) und die sonstigen Eigenschaften gemein hatte.

		ber.	ffef.
C_8	=	57,1	57,04
H_8	=	4,8	4,95
O_8	=	38,1	—

Darnach unterliegt es also keinem Zweifel, dass die Säure wirklich Dehydracetsäure ist. Ihr Auftreten auch bei der Zersetzung des methylendimethylencarbonsauren Natrons beweist, dass an ihrer Bildung einzig und allein die Essigsäuregruppe und nicht auch der Kohlenwasserstoff Theil nimmt.* (Aus: *Jenaische Zeitschrift Bd. 3. S. 25. vom Verf. mitgetheilt.*)

Ueber die Malonsäure,

von Carl Heintzel.

Die Malonsäure wurde zuerst von Dessaignes (*Centralbl. 1858. S. 650*) aus Aepfelsäure dargestellt, später erhielt sie Kolbe (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 131. S. 348*) und Müller (*Centralbl. 1864. S. 1044*) aus Cyanessigsäure, und endlich Baeyer (*Centralbl. 1864. S. 931*) aus dem Malonylharnstoff oder der Barbitursäure. Die Identität der Kolbe-Müller'schen Malonsäure mit der von Dessaignes hat Finkelstein (*Centralbl. 1865. S. 500*) nachgewiesen, und es ist daher Zweck dieser Arbeit, gleichfalls die Identität der Dessaignes- und Baeyerschen Malonsäure zu begründen.

Zur Darstellung der Barbitursäure wurde Harnsäure nach Baeyer durch Oxydation mit chlorsaurem Kali und concentrirter Salzsäure in Alloxan übergeführt und aus der Alloxanlösung durch Zinnchlorür Alloxantin gefällt. Durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure

---

* Die Dehydracetsäure entsteht also aus 4 Mgt. Essigsäure unter Austritt von 8 Mgt. Wasser. Am einfachsten wird sie als Diakrylessigsäure aufgefasst, d. h. im Sinne der Radicallehre, als eine Essigsäure, worin 2 Mgt. Wasserstoff durch Akryl ($= C_3H_3O_2$) ersetzt gedacht werden $= C_2H_2(C_3H_3O_2)_2O_4$, oder in der hier gebrauchten Schreibweise als Diacetylencarbonmethylencarbonsäure:

$$\left.\begin{matrix} CH_2CO_2 \\ C_2H_2CO_2 \\ C_2H_2CO_2 \end{matrix}\right\}\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}$$

Ein Mgt. Methylencarbon (CH_2,CO_2) der Essigsäure zersetzt sich in Wasser und Kohlenstoff, welcher letztere 2 Mgt. Methylencarbon in Acetylencarbon ($= C_2H_2,CO_2$) überführt. Die Zersetzungsgleichung lässt sich übersichtlich folgendermaassen schreiben:

$$\left.\begin{matrix} CH_2,CO_2 \\ CH_2,CO_2 \\ CH_2,CO_2 \\ CH_2,CO_2 \end{matrix}\right\}\begin{matrix} H_2O_2 \\ H_2O_2 \\ H_2O_2 \\ H_2O_2 \end{matrix}\Bigg\} = \left.\begin{matrix} CH_2CO_2 \\ C_2H_2CO_2 \\ C_2H_2CO_2 \end{matrix}\right\}\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} + 8HO.$$

Geuther.

und nachheriges Behandeln der Lösung mit viel kaltem Wasser, wurde aus dem Alloxantin das weisse amorphe Präcipitat dargestellt und aus diesem durch Auflösen in kochendem Wasser die Barbitursäure gewonnen. Die Barbitursäure endlich wurde in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler mit starker Kalilauge gekocht, bis nur noch ein schwacher Geruch nach Ammoniak bemerkbar war. Sie zersetzt sich hierbei in Kohlensäure, Ammoniak und Malonsäure:

$$\left.\begin{matrix}CO\\C_3H_2O_2\\H\end{matrix}\right\}N_2 + 3H_2O = \left.\begin{matrix}C_3H_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2NH_3 + CO_2$$

Die durch Kochen mit Kalilauge erhaltene rothe schwere Flüssigkeit wird mit Essigsäure neutralisirt und mit basisch essigsaurem Blei versetzt, bis keine Ausfällung mehr erfolgt. Den weissen voluminösen Niederschlag bringt man auf ein Filter wäscht ihn mit kaltem Wasser aus und zersetzt ihn dann vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure. Die vom schwefelsauren Blei abfiltrirte klare Flüssigkeit ist eine Lösung reiner Malonsäure, sie wird auf dem Wasserbade concentrirt und dann unter dem Exsiccator der Krystallisation überlassen. Man erhält gewöhnlich Krystallrinden aus schwachen dachziegelförmig übereinander gelagerten Blättchen bestehend und nur selten grössere Krystalle, die als prismatische Tafeln erscheinen, an denen man die drei Prismenflächen und die zugehörige Octaïdfläche bemerkt. Nach den Untersuchungen, die Rammelsberg mit diesen Krystallen ausführte, stimmen dieselben mit den von Finkelstein dargestellten und von Knop gemessenen Malonsäurekrystallen bezüglich der Winkel und Flächen überein.

Die Malonsäure, unter dem Luftpumpenexsiccator getrocknet, schmilzt bei 132°, nach Dessaignes bei 140°. In höherer Temperatur zersetzt sie sich ohne Rückstand zu hinterlassen in Essigsäure und Kohlensäure. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Eine alkoholische Lösung nimmt nach kurzer Zeit einen schwach aromatischen Geruch nach Malonsäureäther an.

Die Analyse, mit chromsaurem Blei ausgeführt, ergab: 34,62 C, 4,01 H. Nach $C_3H_4O_4$ berechnen sich 34,61 C, 3,84 H. Finkelstein fand 34,53 C, 3,97 H.

Versetzt man eine wässrige Malonsäurelösung mit Chlorbarium, so entsteht kein Niederschlag, setzt man aber noch Ammoniak zu, so erhält man sofort eine voluminöse, der gefällten Kieselsäure ähnliche Masse von *malonsaurem Baryt*, die in Wasser schwer löslich ist, auf Zusatz von Essigsäure sich aber leicht löst. Der gefällte malonsaure Baryt, der wasserfrei zu sein scheint, muss umkrystallisirt werden, wobei man ein wasserhaltiges Salz in Krystallen erhält, aus dem man bei 120° das Krystallwasser noch nicht austreiben kann. Der Verf. fand darin 59,58 Ba, nach Finkeltsein's Formel $C_3H_2Ba_2O_4$ + aq berechnen sich 59,53 Ba, Finkelstein fand 59,25 Ba.

Basisch essigsaures Bleioxyd giebt mit einer wässrigen Malonsäurelösung einen voluminösen, weissen, in Wasser sehr schwer löslichen

chen Niederschlag von *malonsaurem Blei*, der, frisch gefällt, in Essigsäure und Salpetersäure leicht löslich ist. Das Salz wird nach einiger Zeit krystallinisch, und kann durch Auswaschen leicht gereinigt werden. Es enthält 71,97 PbO. Die Formel $C_3H_2PbO_4$ verlangt 72,13 PbO. FINKELSTEIN fand 71,1—72,05—71,81 PbO.

Endlich hat der Verf. auch das *malonsaure Silber* mit dem Finkelstein'schen Salze verglichen. Es entsteht in einer durch Ammoniak neutralisirten Lösung von Malonsäure durch Zusatz von salpetersaurem Silberoxyde als weisser voluminöser Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch wird und dann unter dem Mikroskope als Aggregat kleiner, schlecht ausgebildeter Nadeln erscheint. Das Salz ist fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heissem, löslich in Ammoniak und Salpetersäure. Beim Kochen einer wässrigen Lösung bildet sich essigsaures Silber, beim starken Erhitzen des trockenen Salzes zersetzt es sich unter Verpuffen. Das malonsaure Silber wurde bereits von BAEYER dargestellt. Die Analyse zeigte genaue Uebereinstimmung mit der des Finkelstein'schen Salzes von der Formel $C_3H_2Ag_2O_4$. Gef. BAEYER 11,5 C, 0,9 H, 67,35 Ag; gef. FINKELSTEIN 11,4 C, 0,6 H, 67,4 Ag).

Nach diesen Versuchen steht jedenfalls die Identität der Kolbe-Müller'schen Malonsäure mit der Baeyer'schen fest, und also auch in zweiter Linie die Identität der Baeyer'schen Säure mit der von DESSAIGNES. (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 139. Hft. 2. S. 129. Aug. 1866.*)

Kleine Mittheilungen.

Vorläufige Mittheilung über den Phenyläther, von C. LESIMPLE. Da der Phenyläther bis jetzt nur von LIMPRICHT und LIST und zwar keineswegs in grosser Menge und durch eine glatte Reaction erhalten worden ist, so hat der Verf. Versuche angestellt, denselben aus phosphorsaurem Phenyloxyde $3C_{12}H_5O,PO_5$ zu gewinnen. Man bringt zu diesem Zwecke in eine Retorte phosphorsaures Phenyloxyd, giebt hierzu eine zur Zersetzung desselben überschüssige Quantität pulverisirten vorher frisch ausgeglühten Aetzkalk und erhitzt allmälig. Die Reaction tritt alsdann plötzlich unter starker Wärmeentwickelung ein. Bei fortgesetzter Erhitzung destillirt ein ölartiger Körper über, ein anderer Theil erleidet indess eine tiefgehende Zersetzung, wie an dem Auftreten von Gasen und der rückständigen Kohle zu erkennen ist. Man kocht das Destillat in starker Kalilauge, welche das mit überdestillirte phosphorsaure Phenyloxyd löst, wäscht das ungelöste einige Male mit Wasser und presst die rückständige butterartige Masse in Löschpapier aus. Aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man klare farblose Kryställchen, welche bei 80° schmelzen und erst bei 51° wieder erstarren. Die Analyse ergab 84,7 C, 5,1 H, woraus sich die Formel $C_{12}H_5O$ oder $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}O_2$ berechnet. (Dieselbe verlangt 84,7 C, 5,9 H.) Der Verf. glaubt nach der stattgehabten Bildungsweise und den gefundenen Zahlen diesen Körper eher für den Phenyläther halten zu dürfen, als die von LIMPRICHT und LIST beschriebene Verbindung. Vielleicht ist diese letztere das Oxyd des Radicals $C_{12}H_5$, welches KOLBE in der Benzoësäure angenommen und in seinem Lehrbuche der organischen Chemie Benzyl benannt hat. *(Annal. d. Chemie und Pharm. Bd. 138. Hft. 3. S. 375. Juni 1866.)*

Ueber den Ursprung der natürlichen Kohlenwasserstoffe und der brennbaren Mineralien, von BERTHELOT. Nimmt man mit DAUBRÉE an, dass im Innern der Erde Alkalimetalle im freien Zustande vorkommen, so lässt sich die Entstehung der Kohlenwasserstoffe unter Mitberücksichtigung der Versuche des Verf.

(vgl. S. 577) auch auf synthetischem Wege erklären. Kohlensäure, welche in das Erdinnere dringt, kommt bei hoher Temperatur mit den Alkalimetallen in Berührung und giebt Acetylüre. Diese entstehen schon durch Berührung von Carbonaten mit Alkalimetallen, selbst unterhalb der Rothglühhitze. Sie geben beim Zusammentreffen mit Wasserdampf freies Acetylen, wenn die Producte der Reaction unmittelbar darauf der Einwirkung der Wärme oder des Wasserstoffes (welcher seinerseits durch Einwirkung der Alkalimetalle auf Wasser entsteht) entzogen werden. Aber da dies nicht der Fall sein kann, so bleibt das Acetylen nicht stehen, es zersetzt sich unter den genannten Einflüssen und giebt Asphalt- und Bergtheerartige Producte oder wasserstoffreichere Kohlenwasserstoffe. Es ist hier eine fast unbegrenzte Mannigfaltigkeit der Reactionen möglich. Die Entstehung aller natürlich vorkommenden Kohlenwasserstoffe lässt sich hiernach auf rein anorganischem Wege erklären. Dieselbe kann übrigens continuirlich von Statten gehen, weil die Reactionen, denen diese Körper ihren Ursprung verdanken, sich unaufhörlich erneuern. Das Vorkommen kohlenstoffhaltiger Substanzen in den Meteoriten lässt sich auf dieselbe Weise erklären, vorausgesetzt, dass diese Körper vorher planetaren Massen angehörten. *(Compt. rend. T. 62. p. 949. Avril 1866.)*

Ueber die Corrosion des Bleies in Wasser, von STALMANN. Nach den bisherigen Erfahrungen nimmt man bekanntlich an, dass weiche und reine Wässer (destillirtes Wasser, Regenwasser) das Blei immer und meist stark, harte, mit Erdsalzen geschwängerte Wasser wenig oder gar nicht angreifen. Dieser Satz trifft zwar in vielen Fällen zu, aber er ist keineswegs für den ganzen Umfang der in der Praxis vorkommenden Bedingungen wahr. Directe Beobachtungen haben dem Verf. gezeigt, dass destillirtes Wasser unter Umständen ohne alle Wirkung auf Blei sein kann. Eine nähere Prüfung der Umstände ergab, dass ein sehr geringer Zusatz von Ammoniak oder Salpetersäure solches Wasser activ macht. Der Ammoniakgehalt kann 0,0001—0,0015 p. c. betragen; ein Ueberschuss über diese Menge dagegen, z. B. das Doppelte der letzteren Menge, also 0,0031, hebt die Wirkung wieder auf. Solches activ gemachtes Wasser giebt schon nach kurzer Zeit mit Blei den gewöhnlich aus Kohlensäure, Blei und Wasser bestehenden schuppig-krystallinischen Niederschlag; von Salpetersäure genügen 0,006 p. c. und weniger, um indifferentes Wasser activ zu machen. Ein Ueberschuss hebt die Wirkung wieder auf. Actives Wasser wird durch gleichzeitigen Zusatz von Ammoniak und Salpetersäure innerhalb der angegebenen Mengen in seiner Wirkung auf Blei nicht verändert. Der Angriff des activen Wassers auf Blei ist auf den Zutritt der atmosphärischen Luft gestützt, selbst bei Gegenwart von freier Kohlensäure in Wasser; es scheint aber die Berührung mit der Luft nicht zu genügen, wenn diese frei von Kohlensäure ist.

Eigenthümlich ist es, dass bei den vom Verf. angestellten Versuchen die Corrosion des Bleies vorzugsweise von der Stelle ausging, wo die in das Gefäss gestellte Bleiplatte den Boden desselben berührte. Als man das Blei an einem Faden schwebend in actives Wasser brachte, so dass es ausser Berührung mit dem Gefässe blieb, erlitt es während einer ganzen Woche keinen Angriff.

Die Zusammensetzung der krystallinischen Absätze ist sehr schwankend. Verschiedene Analysen ergaben Zahlen, welche am nächsten mit folgenden numerischen Formeln passen. ($8PbO + CO_2 + 8HO$); ($8PbO + 11CO_2 + 6HO$); ($8PbO + 4CO_2 + CHO$.) *(Polyt. Journ. Bd. 180. S. 366. Juni 1866.)*

Ueber die Verschiedenheit der Asche in den einzelnen Bestandtheilen der Kartoffel, von Prof. Dr. A. VOGEL. Bekanntlich ist die Vertheilung und Zusammensetzung der Asche in den einzelnen Theilen der Pflanze eine sehr verschiedene. Der Verf. hat in seinem Laboratorium durch stud. RABE untersuchen lassen, wie gross die Aschenmengen sind in der Trockensubstanz, dem Faserstoffe, dem Stärkemehle und in den im Wasser löslichen Bestandtheilen der Kartoffel.

Die quantitative Bestimmung der Trockensubstanz geschah durch Trocknen der in dünne Scheiben geschnittenen Kartoffel bei 120°, bis keine Gewichtsabnahme mehr bemerkbar war; zur Stärkebestimmung wurde die feingeriebene Kartoffel auf einem Drahtsiebe so lange mit destillirtem Wasser ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr von milchiger Beschaffenheit, sondern ganz klar war. Das

Trocknen des durch ein Tuch ausgepressten zurückbleibenden Faserstoffs geschah bei 100° im trockenen Luftstrome, ebenso das Trocknen des abgeschiedenen Stärkemehles und des Rückstandes des abgedampften Waschwassers. Die Einäscherung der einzelnen Bestandtheile hatte in allen Fällen in einer Platinschale über der schwachen Flamme eines Gasbrenners stattgefunden. Unter „stickstoffhaltiger Substanz" versteht der Verf. die Summe der im Wasser löslichen Bestandtheile, welche sich in den vom Stärkemehle abgegossenen und vom Faserstoffe befreiten Waschwässern befanden.

Die Resultate der mit zwei von verschiedenen Standorten bezogenen Kartoffeln angestellten Versuche waren folgende:

Sorte I.

Wasser	77 p. c.		
Trockensubstanz	23 -	Stärkemehl	12,1 p. c.
		Faserstoff	6,8 -
		stickstoffh. Subst.	3,8 -

Sorte II.

Wasser	74 p. c.		
Trockensubstanz	26 -	Stärkemehl	13,6 -
		Faserstoff	6,6 -
		stickstoffh. Subst.	4,5 -

Die Aschengehalte der einzelnen Bestandtheile waren:

Sorte I.

Trockensubstanz	4,2 p. c.	Faserstoff	1,57 p. c.
		Stärkemehl	0,58 -
		stickstoffh. Subst.	1,95 -

Sorte II.

Trockensubstanz	3,9 p. c.	Stärkemehl	0,45 -
		Faserstoff	1,31 -
		stickstoffh. Subst.	2,02 -

Der Verf. folgert aus diesen Bestimmungen, dass sich der grössere Theil der Aschenbestandtheile in den im Wasser löslichen stickstoffhaltigen Substanzen befinde, indem der Aschengehalt der letzteren nahezu ebenso gross ist, als der Aschengehalt des Faserstoffs und des Stärkemehls zusammen.

Das verschiedene Verhalten der einzelnen Bestandtheile beim Einäschern glaubt der Verf. durch einen wechselnden Gehalt an phosphorsauren und alkalischen Substanzen bedingt. Während nämlich der Faserstoff und das Stärkemehl, namentlich der erstere, sehr leicht und ohne zu schmelzen eingeäschert werden konnte, zeigte sich die Asche der Trockensubstanz, sowie der stickstoffhaltigen Bestandtheile sehr leicht schmelzbar, wodurch der Einäscherungsprocess sehr verzögert und erschwert wurde. Bei der Bestimmung der Phosphorsäure der Trockensubstanzasche ergab sich ein Gehalt von 14,7 p. c., der Phosphorsäuregehalt der Faserstoffe betrug 4,2 p. c.; in der Stärkemehlasche fanden sich nur geringe Spuren, so dass in den stickstoffhaltigen Substanzen über 2 Drittheile des ganzen Phosphorsäuregehaltes befindlich blieben. Hiermit stimmen die Resultate früherer Versuche des Verf. überein, nach welchen die in Wasser löslichen Salze bei weitem die grössere Menge, über 80 p. c. der Bestandtheile der Kartoffelasche ausmachen. *(Buchner's Neues Repert. Bd. 15. S. 1. 1866.)*

Messing auf Glas zu kitten. Ein Kitt, um Messing auf Glas zu befestigen, der nicht durch Petroleum angegriffen wird, lässt sich am besten folgenderweise darstellen: Eine heisse Lösung von Tischlerleim wird mit Kalkmilch versetzt, gut durchgerührt und bis zur Syrupconsistenz eingedickt; die Masse als Kitt verwandt, genügt vollkommen. *(Polytechn. Journ. Bd. 180. S. 242. Mai 1866.)*

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 53. Neue Folge. 11. Jahrg. **13. October 1866.**

Inhalt. Untersuchungen über einbasische Kohlenstoffsäuren: II. Ueber die Ameisensäure und Valeriansäure. Von Dr. Elias Greiner. — Ueber Sauerstoffdarstellung, von Cl. Winkler. — Ueber Chlorderivate des Santonins, von Sestini. — Verfahren zur Reinigung von Graphit, von Cl. Winkler. — Ueber Magnesium, von J. A. Wanklyn und Ernst F. Chapmann. — Ueber die Synthese des Thionychlorürs, von Ad. Wurtz. — Ueber Chlor- und Bromderivate des Toluols, von Lauth und Grimaux. — Ueber die Einwirkung von Wasserstoff auf Acetylen unter Einfluss von Platinschwarz. — Ueber Sauerstoff- und Wasserstoffsuperoxyd, von Baudrimont. — Fabrication alkalischer Phosphate mit Hülfe des fossilen phosphorsauren Kalks, von Boblique.

Untersuchungen über einbasische Kohlenstoffsäuren:

II. Ueber die Ameisensäure und Valeriansäure.

Von Dr. Elias Greiner.

Nachdem Geuther (*Ctrbl. 1866. S. 785 fgd.*) die eigenthümlichen Veränderungen kennen gelehrt hat, welche die Essigsäure erfährt, wenn ihr Aethylensalz der Einwirkung des Natriums ausgesetzt wird, war es wichtig zu erfahren, wie sich andere Glieder der Fettsäure-Reihe bei analoger Behandlung verhalten würden. Der Verf. hat diese Untersuchung auf Veranlassung Geuther's sowohl mit dem niedrigsten Gliede der Reihe, der Ameisensäure, als auch mit dem höheren, der Valeriansäure, ausgeführt, und theilt im Folgenden die gewonnenen Resultate mit.

I. *Einwirkung des Natriums auf Ameisensäure-Aether.* — Der Ameisensäure-Aether war nach Wöhler's Vorschrift dargestellt, mit Chlorcalcium entwässert und wiederholten fractionirten Destillationen unterworfen worden. Die bei 56° constant siedende Portion wurde zu den Versuchen verwandt. Wenn die Reaction analog, wie beim Essigäther, verlief, so musste die Zersetzungsgleichung folgende sein:

$$2\left(\begin{matrix}CO_2\\ \\ HOC_2H_4\end{matrix}\right\}HO) + 2Na = \left.\begin{matrix}CO_2\\ CO_2\\ C_2H_4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}HO\\ NaO\end{matrix} + \left.\begin{matrix}C_2H_4\\ \\ \end{matrix}\right\}\begin{matrix}HO\\ NaO\end{matrix} + 2H.$$

Diese Producte hätten also äthylendicarbonsaures Natron, Alkoholnatron und Wasserstoff sein müssen.

Zu dem in einer tubulirten Retorte mit aufwärts stehendem Halse, der weiter mit einem umgekehrten Kühler verbunden war, befindlichen Ameisensäureäther wurde, nachdem die Luft durch einen Strom trocknen Wasserstoffgases vertrieben war, Natrium in dünnen Scheiben gefügt. Es trat sofort stürmische Gasentwickelung unter Temperaturerhöhung ein. Das Natrium überzog sich dabei mit einer hellgelben voluminösen Substanz, welche durch die Gasentwickelung abgestossen wurde, während eine Verdickung der Flüssigkeit eintrat. Als das Natrium anfing, sich blank bleibend zu lösen, wurde der noch unzersetzt vorhandene Ameisensäure-Aether im Wasserbade abdestillirt und einer neuen Behandlung mit Natrium unterworfen, und das in der Retorte rückständige Salz untersucht. Diese Untersuchung zeigte, dass es fast reines ameisensaures Natron war. Bei der neuen Einwirkung des Natriums auf das Destillat bildete sich nur wenig von unlöslichem Salze. Es löste sich unter Bräunung der Flüssigkeit und Ausscheidung einer braunen Substanz blank auf. Als später die Einwirkung durch das Dickerwerden der Masse langsam von Statten ging, wurde gelinde erwärmt und schliesslich, als etwa 10 p. c. Natrium vom Gewichte des angewandten Aethers zugefügt waren, die Reaction unterbrochen. Beim Erwärmen im Wasserbade destillirte verhältnissmässig nur wenig einer Flüssigkeit über, die fast nicht mehr den Geruch des Ameisensäure-Aethers, dafür aber einen mehr weingeistigen Geruch besass. Bei ihrer Rectification zeigte sie den Siedepunkt des Alkohols, mit dem sie auch in ihren sonstigen Eigenschaften übereinstimmte. Die in der Retorte zurückgebliebene dicke braune Masse erstarrte beim Erkalten; beim abermaligen Erwärmen im Wasserbade wurde sie wieder flüssig, und nun in eine wohlgetrocknete, gut verschliessbare Kochflasche ausgegossen. Als sie hierauf mit wasserfreiem Aether behandelt wurde, löste sich darin ein Theil der festen Salzmasse sammt dem braunen Farbstoffe auf. Das unlöslich Gebliebene wurde durch Filtration von der Lösung getrennt, mit Aether nachgewaschen, rasch zwischen Papier gepresst und über Schwefelsäure gestellt; es war weiss. Das ätherische Filtrat wurde durch Destillation aus dem Wasserbade vom Aether befreit, es hinterblieb eine beim Erkalten in langen Nadeln krystallisirende, von braunem Farbstoffe durchdrungene Masse. Die Untersuchung derselben zeigte, dass die Krystalle Natriumalkoholat waren, denn dieselbe lieferte 1. beim Kochen mit Wasser stark alkalisch reagirende Natronlauge und überdestillirenden Alkohol, der nach wiederholter Rectification vom richtigen Siedepunkte erhalten wurde, und 2. beim Erhitzen mit Iodäthyl im Ueberschusse im verschlossenen Rohre auf 180° Iodnatrium und gewöhnlichen Aether.

Das beim Behandeln mit Aether unlöslich gebliebene weisse Salz,

welches das möglicherweise gebildete dem äthylendimethylencarbonsauren (äthyldiessigsauren) Natron analoge äthylendicarbon-..ure (äthyldiameisensaure Natron) enthalten musste, wurde mit der gleichen Menge Iodäthyl in ein Rohr eingeschlossen, um die Aetherverbindung zu erhalten, und allmälig auf 180° während zweier Tage erhitzt. Dabei war der feste Theil mehr zusammengesintert und der flüssige Theil augenscheinlich vermehrt. Beim Oeffnen des Rohrs in der Flamme entwich ein Gas, das sich durch die Trübung von Kalkwasser als Kohlensäure zu erkennen gab, und wahrscheinlich seinen Ursprung geringen secundären Zersetzungsvorgängen verdankt. Der von dem festen Salze abgegossene schwach bräunliche flüssige Röhreninhalt wurde der Destillation unterworfen, er ging bis auf einen höchst geringen Rückstand vollständig unter 100° über, ein sicheres Zeichen, dass ihm der erwartete Aether einer Aethyldiameisensäure nicht beigemengt war, da dieser jedenfalls einen über 100° liegenden Siedepunkt hätte besitzen müssen.

Das Destillat bestand aus überschüssigem Iodäthyl und besass ausserdem den Geruch von gewöhnlichem Aether, der wahrscheinlich etwas noch beigemischtem Natriumalkoholat seine Entstehung verdankt, und wahrscheinlich gebildetem Ameisensäure-Aether, welche drei von einander durch Destillation zu trennen natürlich unmöglich war. Sicher war jedenfalls durch diese Versuche die Abwesenheit des erwarteten Natronsalzes einer Aethyldiameisensäure gezeigt.

Die Vermuthung, dass das in Aether unlöslich gebliebene Salz der Hauptsache nach blos ameisensaures Natron sei, lag nahe. Es wurde nun ein Theil desselben in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt (wobei eine geringe Abscheidung von brauner harzartiger Substanz statthatte) und in einer Retorte destillirt. Das Uebergehende reagirte stark sauer und besass alle Eigenschaften der Ameisensäure. Nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Natron, Verdampfen zur Trockne, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol, wurde ein Salz erhalten, dessen Analyse Zahlen gab, die mit denen des ameisensauren Natrons übereinstimmten. Darnach scheint es keinem Zweifel mehr zu unterliegen, dass die in Aether unlösliche Substanz wirklich blos ameisensaures Natron war.

Nach diesen Erfahrungen erübrigte es noch, die bei der Einwirkung von Natrium entstehenden Gase zu untersuchen. Zu dem Ende wurde eine neue Menge Ameisensäure-Aether mit Natrium (ohne Verdrängung der Luft im Apparate durch Wasserstoff) behandelt, und die Gase gesammelt. Ein Theil des mit rein blauer Flamme brennenden Gases wurde nach dem Trocknen durch Schwefelsäure und Chlorcalcium in langsamem Strome über glühendes Kupferoxyd geleitet, und die Wasser- und Kohlensäuremenge gewogen.

Es ergab sich das Verhältniss von 1,7 Mgt. Kohlenoxyd ($= CO_2$) auf 1 Mgt. Wasserstoff. Nimmt man an, dass die Wasserstoffmenge, wie wahrscheinlich, etwas zu hoch gefunden wurde, so wird das Verhältniss: 2 Mgt. Kohlenoxyd auf 1 Mgt. Wasserstoff. Das Kohlenoxydgas wurde in dem Gasgemische noch auf die Weise nachgew

dass dasselbe durch eine Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure geleitet wurde. Dabei bildeten sich die von BERTHELOT beobachteten weissen blättrigen Krystalle, die beim Erhitzen der Flüssigkeit unter Entwickelung eines mit blauer Flamme brennenden Gases wieder verschwanden.

Der Ameisensäure-Aether liefert also bei seiner Zersetzung mit Natrium: 1. ameisensaures Natron, 2. Natriumalkoholat, 3. Kohlenoxyd, 4. Wasserstoff, 5. Alkohol, und 6. einen braunen harzartigen Körper, aber keine der Aethyldiacetsäure analoge Aethyldiameisensäure. Die Ameisensäure verhält sich hierbei also nicht analog der Essigsäure.

Diese erhaltenen Zersetzungsproducte sind, bis auf den Wasserstoff, die nämlichen, welche LÖWIG und WEIDMANN (*Poggend. Ann. Bd. 50. S. 111*) bei der gleichen Einwirkung auf diesen Aether beobachtet haben.

Die Bildungsweise des Kohlenoxyds und Natriumalkoholats ist einfach, sie geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$\left.\begin{matrix}CO_2\\ HOC_2H_4\end{matrix}\right\}HO + Na = CO_2 + \left.\begin{matrix}NaO\\ HOC_2H_4\end{matrix}\right\} + H.$$

Weniger einfach dagegen ist die Bildungsweise der übrigen Producte, welche in engem Zusammenhange mit dem braunen, amorphen, harzartigen Körper stehen müssen. Erst wenn die Natur des letzteren bekannt ist, wird sich eine Gleichung dafür aufstellen lassen.

II. *Einwirkung des Natriums auf Valeriansäure-Aether.** — GEUTHER hat bereits (*Centralbl. 1866. S. 809*) kurz Einiges über die im Folgenden ausführlich mitzutheilenden Versuche berichtet, und es ist schon dort erwähnt, dass es einerlei ist in Betreff der Producte, ob man den Valeriansäure-Aether für sich, oder mit gewöhnlichem wasserfreien Aether vermischt der Einwirkung des Natriums aussetzt. Für die Reindarstellung hauptsächlich der entstehenden Producte, sowie für den weiteren Verlauf der Reaction ist es jedoch gerathener, den mit dem gleichen Volum gewöhnlichen Aethers versetzten Valeriansäure-Aether anzuwenden. Der Apparat, in welchem man die Reaction verlaufen lässt, ist derselbe, wie beim Ameisensäure-Aether, er wird vorher durch Ueberleiten von Wasserstoffgas von Luft befreit.

Die Lösung des Natriums verläuft ruhig und mit nur sehr geringer Gasentwickelung: das Salz, welches sich bildet, ist vollkommen weiss und löst sich leicht vom Natrium ab. Lässt die Einwirkung nach, so wird sie durch Erwärmung der Retorte im Wasserbade unterstützt und so lange fortgesetzt, bis ca. 16 p. c. Natrium verbraucht sind. Bei dieser Menge ist die Reaction schon sehr schwach geworden. Es wurde nun der Aether aus dem Wasserbade abdestillirt, und die in der Retorte zurückbleibende, zum Theil flüssige, zum Theil feste Masse mit Wasser versetzt. Auf der Lösung des entstandenen weissen Salzes

* Der zu diesen Versuchen verwandte Aether war mit Hülfe von Wurzelsäure [illegible].

erhebt sich eine beträchtliche Menge öliger Flüssigkeit. Dieselbe wurde durch Abheben der Hauptsache nach entfernt, sodann Aether zugefügt, durchgeschüttelt und wieder abgehoben, und dies einige Male wiederholt, bis Alles von dem öligen Producte entfernt war. Das, was der Aether nach dem Abdestilliren aus dem Wasserbade zurückliess, wurde zu dem erst abgehobenen Oele gegeben.

Die so auch zugleich von Farbstoff gereinigte wässrige Lösung des Natronsalzes, welche alkalische Reaction zeigte, wurde zur Abscheidung der darin enthaltenen Säuren mit Essigsäure im Ueberschusse versetzt. Es trat sogleich milchige Trübung ein, die zuerst sich ölig abscheidende, in die Höhe steigende Säure krystallisirte bald. Durch wiederholtes Schütteln mit Aether, worin sie sich leicht löst, und Abheben wird sie vollkommen aus der wässrigen Salzlösung entfernt. Nach dem Abdestilliren des Aethers im Wasserbade bleibt sie in der Wärme ölig, beim Erkalten schön krystallisirend, zurück. So erhalten ist sie indessen noch nicht rein, vielmehr mit einer anderen öligen, nicht krystallisirenden sauren Substanz gemengt, oder besser gesagt, von ihr durchdrungen. Die Eigenschaft der krystallisirten Säure, in heissem Alkohol leicht, in kaltem aber schwer, und die der öligen Säure, auch in kaltem Alkohol leicht löslich zu sein, giebt ein Mittel an die Hand, beide von einander zu trennen und sie leicht rein zu erhalten. Man löst zu dem Ende das Gemenge in nicht zu viel überschüssigem Alkohol in der Wärme und lässt erkalten. Der grösste Theil der krystallisirten Säure scheidet sich in vollkommen farblosen Blättern dabei wieder aus. Die Mutterlauge wird abgegossen, die Krystalle mit kaltem Alkohol abgewaschen und getrocknet. Aus ersterer scheiden sich beim allmäligen Verdunsten über Schwefelsäure grosse durchsichtige schwerspathähnliche Krystalle ab, bis schliesslich der letzte Rest der Mutterlauge die ölige Säure mit noch wenigen einzelnen Krystallen untermischt liefert. Diese können durch mechanische Trennung entfernt werden.

1. *Die krystallisirte Säure.* Sie wurde nach dem Trocknen über Schwefelsäure der Analyse unterworfen. Die analytischen Resultate zeigten, dass die untersuchte Substanz nicht die Zusammensetzung einer der Aethyldiacetsäure entsprechenden Aethyldivaleriansäure ($C_{12}H_{22}O_6$), welche nur 67,3 p. c. Kohlenstoff und 10,3 p. c. Wasserstoff enthält, hat, sie führen vielmehr zur Formel: $C_{20}H_{34}O_6$.

	ber.	gef.	
		I.	II.
C_{20} =	74,5	74,5	74,1
H_{34} =	10,6	10,8	10,9
O_6 =	14,9	—	—
	100,0		

Die Bildungsweise dieser als *Divalerylendibutylencarbonsäure* (*Divalerylendivaleriansäure*) aufzufassenden Säure wird als nach folgender Gleichung vor sich gehend betrachtet werden müssen:

$$4\left(\begin{matrix}C_4H_8, CO_2\\ \end{matrix}\Big\}\begin{matrix}HO\\ HO, C_2H_4\end{matrix}\right) + 6\,Na = \begin{matrix}C_4H_8, CO_2\\ C_4H_8, CO_2\\ C_5H_8\\ C_5H_8\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}HO\\ NaO\end{matrix}$$

$$+ \frac{3\left(\begin{matrix}C_2H_4\\ \end{matrix}\Big\}\begin{matrix}HO\\ NaO\end{matrix}\right)}{\begin{matrix}C_2H_4\\ \end{matrix}\Big\}\begin{matrix}HO\\ HO\end{matrix}} + \frac{2\,H}{2\,NaO}$$

Man sieht, wie das in der Valeriansäure enthaltene Butylen-Carbon: C_4H_8, CO_2 zur Hälfte durch Verlust seines Sauerstoffs in Valerylen: C_5H_8 übergeht

$$C_4H_8, CO_2 - 2\,O = C_5H_8$$

Im Sinne der Radicallehre würde diese Säure als eine Valeriansäure aufgefasst werden können, worin 2 Mgt. Wasserstoff durch das Valerylenyl ($= C_5H_9$) und 1 Mgt. Wasserstoff durch das Valeryl ($= C_5H_9O_2$) ersetzt wären: $C_5H_7(C_5H_9)_2(C_5H_9O_2)O_4$,

Die Divalerylendibutylencarbonsäure krystallisirt in farblosen, vollkommen durchsichtigen rhombischen Tafeln wie Schwerspath, schmilzt zwischen 125,°5 und 128°5 und destillirt unverändert bei 295°. Nach dem Schmelzen sowohl als nach dem Ueberdestilliren ist sie eine unkrystallinische durchsichtige feste Masse, die auch nach längerer Zeit nicht wieder krystallinische Struktur anzunehmen scheint. Sie löst sich, wie die krystallisirte Säure, in warmem Alkohol, nach dessen allmäligem Verdunsten sie aber wieder krystallisirt zurückbleibt. Sie löst sich leicht in Aether, schwer in kaltem, gut in heissem Alkohol, gar nicht in Wasser. Ihre Lösungen reagiren schwach sauer; diese Reaction verschwindet, sobald das Lösungsmittel verdunstet ist, erscheint aber wieder bei neuem Zusatze des letzteren. Die Säure besitzt ausserordentlich schwache Verwandtschaften, weshalb es sehr schwer ist, neutrale Salze derselben zu erhalten, schon Kohlensäure scheidet sie leicht und vollkommen aus ihren Verbindungen aus.*

Das Barytsalz wird erhalten, wenn man in heisses Barytwasser so lange Säure einträgt, als sie sich auflöst. Um sicher zu sein, dass kein unverbundenes Barythydrat mehr da sei, wurde Kohlensäure kurze Zeit zugeleitet (so lange, als augenscheinlich durch dieselbe nur noch voluminös zusammenhängende Flocken der Säure abgeschieden wurden), wieder erhitzt und filtrirt. Das Filtrat wurde unter der Luftpumpe über Schwefelsäure eingedunstet. Es blieb eine unkrystallinische durchsichtige Masse zurück, die beim nachherigen Auflösen in Wasser einen Rückstand von kohlensaurem Baryt und Säure liess. Die davon durch Filtration getrennte Lösung, abermals unter der Luftpumpe verdunstet, liess ein gleiches amorphes Salz. Dasselbe wurde, nach völligem Trocknen, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure in der Wärme behandelt

* Beim längeren Aufbewahren, vorzüglich in höherer Temperatur, scheint sich die Säure zu verändern, sie wird gelb und es werden ölige Tröpfchen in den Gläsern bemerkt. Bem. von Geuther.

(dabei trat jedoch wieder Kohlensäureentwickelung auf), von der ausgeschiedenen Säure nach dem Erkalten abfiltrirt und der Baryt im Filtrat durch Schwefelsäure gefällt und gewogen. Die abgeschiedene Säure wurde nach dem Trocknen gleichfalls gewogen. 0,2355 Grm. des Salzes lieferten 0,08665 Grm. schwefelsauren Baryt, entspr. 0,0568 Grm. = 24,1 p. c. Baryt und 0,170 Grm. Säure = 72,2 p. c. Das neutrale Barytsalz der Säure hätte 19,7 p. c. Baryt und 82,7 p. c. Säure liefern müssen. Es hätten in Summa also 102,4 p. c. an Säure und Baryt erhalten werden müssen, dafür sind aber nur 96,3 p. c. erhalten worden. Der Verlust hat seinen Grund offenbar in der weggegangenen Kohlensäure, sowie das Zuwenig an Säure und das Zuviel an Baryt in der Beimengung von kohlensaurem Baryt begründet sein wird. Durch Zusatz der Lösung des Barytsalzes zu ganz neutralem essigsauren Kupferoxyde wird das Kupfersalz als ein blassgrüner flockiger Niederschlag, der beim Trocknen harzartig zusammengeht und dunkler von Farbe wird, erhalten. Es schmilzt unter 80° und ist unlöslich in Alkohol. 0,06075 Grm. desselben über Schwefelsäure vollkommen getrocknet, lieferten nach dem Glühen 0,008 Grm. Kupferoxyd, es hätten der Rechnung nach 0,007 Grm. gefunden werden sollen.

Das Natronsalz kann in nahezu reinem Zustande erhalten werden, wenn man zu verdünnter Natronlauge in der Wärme so lange Säure fügt, als dieselbe noch aufgenommen wird. Ueber Schwefelsäure unter der Luftpumpe trocknet es zu fast weisser Masse ein. Es ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich, reagirt alkalisch und wird durch Kohlensäure unter Abscheidung der Säure zersetzt.

Die Natronsalzlösung sowohl als die Barytsalzlösung giebt mit essigsaurem Bleioxyd, mit essigsaurem Zinkoxyd und salpetersaurem Silberoxyd weisse flockige Niederschläge.

Das Aethylensalz der Divalerylendibutylencarbonsäure (Divalerylendivaleriansäure-Aether) entsteht bei der Einwirkung des Iodäthyls auf das Natronsalz während zweitägigen Erhitzens im verschlossenen Rohre auf 180°. Beim Behandeln des Röhreninhaltes mit Wasser löst sich das gebildete Iodnatrium auf, indem der Aether ölig abgeschieden wird. Er wurde wiederholt mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium entwässert und rectificirt. Das zwischen 250—280° Uebergegangene wurde einer nochmaligen Rectification unterworfen. Er besitzt einen angenehmen Obstgeruch.

		ber.	gef.
C_{22}	=	75,4	74,1
H_{38}	=	10,9	10,9
O_6	=	13,7	—

2. *Die ölige Säure.* — Die nach der oben angegebnene Weise erhaltene Säure, über Schwefelsäure vollkommen entwässert und unmittelbar zur Analyse verwandt, gab folgende Resultate: 0,195 Grm. Substanz lieferten 0,4775 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,13023 Grm. oder 66,8 p. c. Kohlenstoff und 0,17925 Grm. Wasser, entsprechend 0,01991 Grm. oder 10,2 p. c. Wasserstoff. Daraus leitet sich für sie die Formel $C_{12}H_{22}O_6$ ab.

		ber.	gef.
C_{12}	=	67,3	66,8
H_{22}	=	10,3	10,2
O_6	=	22,4	—

Sie ist demnach die der Aethylendimethylencarbonsäure entsprechende Verbindung und als

Aethylendibutylencarbonsäure (*Aethyldivaleriansäure*) zu bezeichnen. Die Constitution derselben wird ausgedrückt durch die Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_8, CO_2 \\ C_4H_8, CO_2 \\ C_2H_4 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}$$

Sie ist eine in der Wärme dickölige, bei gewöhnlicher Temperatur firnissartige, nahezu unbewegliche Flüssigkeit, von schwach gelblicher Farbe. Sie besitzt einen an Valeriansäure erinnernden widerlichen, stark haftenden Geruch, ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether. Sie reagirt viel stärker sauer als die vorige Säure und wird nicht durch Kohlensäure aus ihrer Natronverbindung ausgeschieden, vermag im Gegentheil diese auszutreiben.* Sie entsteht bei der Reaction des Natriums auf Valeriansäure-Aether in viel geringerer Menge als Divalerylendibutylencarbonsäure.

Das *Natronsalz* wird erhalten, wenn man die Säure bei gelinder Wärme in kohlensaurem Natron löst, die Lösung mit Wasser verdünnt, wobei sich wenig einer öligen Substanz (vielleicht auch das Product einer theilweisen Zersetzung ausscheidet, filtrirt, auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet und mit Alkohol auszieht. Nach dem Verdunsten des Alkohols in der Wärme bleibt das Salz als eine gelbe harzige Masse zurück.

Aus der Lösung des Natronsalzes wird die Säure wieder durch stärkere Säuren, auch Essigsäure, ölig abgeschieden. Die Natronsalzlösung fällt die Lösungen von Chlorbarium, Chlorcalcium, essigsaurem Bleioxyd, essigsaurem Zinkoxyd milchig. Allmälig setzen sich die Niederschläge als weiche harzartige Massen zu Boden. Durch gleiche Fällung von essigsaurer Kupferoxydlösung entsteht das grüne unlösliche Kupfersalz als flockiger Niederschlag. Nach längerem Stehen in der Flüssigkeit wird dasselbe körnig krystallinisch.

3. *Die durch Wasser abgeschiedene ölige Flüssigkeit.* — Dieselbe konnte durch fractionirte Destillation zerlegt werden in einen bis 100° übergehenden, seiner Menge nach geringen Theil, in einen zwischen 130 und 140°, in einen zwischen 180 und 190°, in einen zwischen 200 und 210°, in einen gegen 230° und in einen zwischen 250 und 300° destillirenden Theil.

Die bis 100° übergegangene Portion besass den verdünnten Geruch des Valeriansäureäthers, sie vermischte sich schon mit wenig Wasser vollkommen, bei Zusatz von etwas mehr kamen wenige Oeltröpf-

* Diese Eigenschaft kann auch zur Reinigung und Trennung dieser Säure von der vorigen benutzt werden.

chen vom Geruche des Valeriansäureäthers zum Vorschein. Sie konnte deshalb kein Valeraldehyd sein, ist vielmehr als eine Mischung von wenig Valeriansäure-Aether und Alkohol anzusehen.

Die zwischen 130—140° übergegangene Portion bestand aus reinem unveränderten Valeriansäure-Aether, wie nicht blos ihr Geruch und Siedepunkt, sondern auch die mit ihr vorgenommene Analyse zeigte.

Die zwischen 180 und 190° destillirte Portion besass eine saure Reaction. Da dieselbe wahrscheinlich von Valeriansäure herstammte (durch Zersetzung des Valeriansäureäthers unter Mitwirkung von Wasserdämpfen* gebildet), und da an eine weitere Beimengung von Valeriansäure-Aether noch gedacht werden konnte, so wurde zur Entfernung beider eine Behandlung mit concentrirter Natronlauge (Erwärmen im verschlossenen Rohre auf 100° und öfteres Durchschütteln) damit vorgenommen. Nach dem Waschen mit Wasser und Entwässern mit Chlorcalcium wurde die Substanz wieder destillirt. Das zwischen 180 und 190° Uebergegangene ergab bei der Analyse: 82,6 p. c. Kohlenstoff und 11,9 p. c. Wasserstoff. Daraus leitet sich für den Körper die Formel: $C_{10}H_{17}O$ ab, welche fordert: 82,8 p. c. Kohlenstoff und 11,7 p. c. Wasserstoff. Ueber die etwaige chemische Natur dieser Producte lässt sich, da wegen Mangel an Material weitere Versuche nicht vorgenommen werden konnten, nichts anführen.

Die zwischen 200 und 210° überdestillirte Portion wurde, weil sie ebenfalls sauer reagirte, gleichfalls mit Natronlauge behandelt und nach dem Waschen mit Wasser und Entwässern mit Chlorcalcium wieder destillirt. Aus den Resultaten der Analyse berechnet sich die Formel, welche einem *Aethyl-Amylaethervaleral* zukommen würde:

$$C_{12}H_{26}O_4 = C_4H_{10}CO_2 \left\{ \begin{matrix} C_2H_4, HO \\ C_5H_{10}, HO \end{matrix} \right.$$

	ber.	gef.
C_{12} =	71,8	71,2
H_{26} =	12,3	12,4
O_4 =	15,8	—

Aus den Siedepunkten des von Alsberg (*Centralbl. 1865. S. 117*) dargestellten Aethervalerals (158°) und Amyläthervalerals (255°) berechnet sich der Siedepunkt des Aethylamyläthervalerals zu 206°. Die Verbindung besitzt einen angenehm obstartigen Geruch und das spec. Gew. 0,875 bei + 13°,

Der bei circa 230° siedende Theil ist ein schön krystallisirter fester Körper. Derselbe schied sich beim Stehen der Anfangs zwischen 240 und 260° übergegangenen Portion in langen Nadeln aus. Es wurde die Flüssigkeit von ihm abgegossen und er selbst auf Fliesspapier gelegt,

---

* Es sei hier bemerkt, dass bei jeder erneuten Destillation von all den hö siedenden Körpern immer wieder etwas Wasser auftrat, so dass dasselbe wo Zersetzungsproduct anzusehen sein dürfte,

wodurch er völlig weiss erhalten wurde. Sein Schmelzpunkt liegt gegen 65°. In Aether und Alkohol ist er leicht löslich und er wird daraus krystallisirt erhalten.

Da die analytischen Resultate zu einer einfachen Formel nicht führten*, so wurden die Krystalle destillirt. Allein das bei 230° übergegangene gab bei der Analyse ebenfalls Zahlen, welche die Aufstellung einer einfachen Formel nicht zulassen. Um zu sehen, ob die Substanz bei der Destillation nicht verändert worden sei und ob nicht etwa daher die analytische Differenz rühre, wurde eine Schmelzpunktbestimmung mit dem destillirten Producte vorgenommen. Sie ergab für dasselbe den niedrigeren Schmelzpunkt von 60°, ein Zeichen also, dass wirklich eine Veränderung mit ihr bei der Destillation vorgegangen war.

Da diese schon ihrer Krystallisirbarkeit halber merkwürdige Verbindung nur in verhältnissmässig geringer Menge erhalten wird, war es nicht möglich, weitere Versuche damit anzustellen, um ihre chemische Natur sicher ermitteln zu können.

Das zwischen 250 und 300° destillirte Product ist bräunlich gelb, von der Consistenz des Olivenöls, hat einen angenehmen kratzenden Geruch und lässt sich mit Alkohol und Aether in beliebigen Mengen mischen. Es wurden 2 Analysen mit demselben ausgeführt, eine von der zwischen 250 und 270° (I) und eine von der zwischen 270 und 300° destillirenden Portion (II).

		ber.	gef. I.	gef. II.
C_{10}	=	77,9	76,4	78,2
H_{18}	=	11,7	11,4	11,5

Es ist hiernach wohl mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, dass diesem Körper die Formel: $C_{10}H_{18}O_2$ zukommt, und dass er identisch ist mit dem von Borodin (*Centralbl. 1865. S. 271 fgd.*) bei der Einwirkung von Natrium auf Valeraldehyd beobachteten höchstsiedenden Producte.

Das letztere bildet den Haupttheil des bei der Einwirkung von Natrium auf den Valeriansäureäther entstehenden öligen Gesammtproductes, dann folgt der Menge nach das Aethylamylvaleral und dann die übrigen.

So mannigfaltig zusammengesetzt hat sich also die ölige Substanz erwiesen, welche die Untersuchungskunst Wanklyn's für eine einzige, das „Radical Valeryl" darstellende Verbindung erklärt hatte.

(Aus: *Jenaische Zeitschr. Bd. III. S. 39. Vom Verf. mitgetheilt.*)

---

* Sie ergaben $C_{22}H_{18}O_{10}$.

		ber.	gef.
C_{22}	=	67,3	67,2
H_{18}	=	12,3	12,3
O_{10}	=	20,4	—
		100,0	

Ueber Sauerstoffdarstellung,

von Cl. Winkler.

Vor einiger Zeit hat der Verf. gezeigt (*Centralbl. 1864. S. 827*), dass, wenn man in die kalte alkalische Lösung des kobaltsaurem Kalis einen Strom von Chlor einleitet augenblicklich eine lebhafte Entwicklung von Sauerstoff eintritt, während sich schwarzes Kobaldoxydhydrat abscheidet und sich Chlorkalium bildet. Stellt man denselben Versuch bei höhrer Temperatur an, so scheidet sich zwar unter Sauerstoffentwicklung sofort schwarzes Oxyd ab, dasselbe löst sich aber in demselben Augenblick, in Kobaltsäure verwandelt, wieder auf, um sich gleich darauf aufs Neue abzuscheiden und zu lösen, dieser Wechsel tritt ohne Unterbrechung so lange ein, als sich noch freies Kali in der Flüssigkeit befindet. Er wird gemässigt oder beschleunigt, je nachdem der Chlorstrom langsamer oder schneller ist und demgemäss ist auch der Gang der Sauerstoffentbindung vollständig von dem der Chlorentwicklung abhängig.

Da selbst intensiv gefärbte Lösungen von kobaltsaurem Kali selten mehr als 0,6 p. c. Kobalt enthalten, so beweist dies, dass schon eine höchst geringe Quantität von letzterem zur Uebertragung unendlicher Sauerstoffmengen genügen, denn einmal gebildet, findet die Kobaltsäure nach ihrer Spaltung in Kobaltoxyd und Sauerstoff in der Einwirkung des Chlors auf das freie Kali immer wieder Gelegenheit sich zu regeneriren, indem der aus dem Kali frei werdende Sauerstoff anstatt unterchlorige Säure zu bilden sich fortwährend mit dem Kobaltoxyd zu Säure vereinigt, die durch fernere Mengen Chlor wieder zerlegt und wieder gebildet wird, nach der Gleichung $3KaO + 3Cl + Co_2O_3 = 3KaCl + 2CoO_3 = 3KaCl + Co_2O_3 + 3O$.

Um dieses Verfahren technisch nutzbar zu machen, versuchte der Verf. das theure Aetzkali durch Kalkhydrat zu ersetzen, indem er auf folgende Weise verfuhr: Ein mit Braunstein und Salzsäure beschicktes Gefäss wurde mit einem Kolben in Verbindung gebracht, auf dessen Boden eine durch die eine Durchbohrung des ihn verschliessenden Korkes geführte Schenkelröhre reichte, während die andere Durchbohrung ein Abzugsrohr trug, welches das zu entbindende Sauerstoffgas in eine mit Kalkmilch gefüllte Waschflasche und von da weiter in die pneumatische Wanne führte. Der Kolben selbst wurde zu $^2/_3$ mit dicker Kalkmilch gefüllt, dieser wenige Tropfen Chlorkobaltlösung zugegeben und die Erhitzung eingeleitet. Bald darauf wurde die Chlorentwicklung in Gang gebracht und sogleich begann die Bildung von Sauerstoff. Die Kalkmilch gerieth dabei in gelindes Schäumen, ohne die geringste Neigung zum Uebersteigen zu zeigen, selbst wenn man die Entbindung des Chlors und somit die des Sauerstoffs zu rapider Schnelligkeit steigerte, ging die Umsetzung ruhig und regelmässig von Statten. Gegen Ende des Versuchs mischte sich dem Sauerstoff etwas Chlor bei, welches in der Waschflasche zurückgehalten wurde, und zuletzt fand sich im Kolben eine klare Lösung von Chlorcalcium

und ein Niederschlag von Kobaltoxydhydrat, verunreinigt durch die im Kalke enthalten gewesene Beimischungen.

Diese Methode ist gewissermassen eine Verbesserung der Fleitmann'schen (*Centralbl. 1865 S. 695*) mittelst Chlorkalklösung. Sie gewährt gegen letztere den Vorzug, in Gefässen von gleichem Rauminhalt weit grössere Mengen von Sauerstoff entwickeln zu können, da man bei ihrer Ausführung statt der dünnen Chlorkalklösung dicke Kalkmilch anwenden kann. Sie bietet ferner den Vortheil, den Gang der Gasentwicklung ganz beliebig regeln zu können, je nachdem man den Chlorstrom mässigt oder beschleunigt, und endlich liegt ein Uebersteigen des Kolbeninhalts ganz ausser dem Bereich der Möglichkeit.

Bei Darstellung von Sauerstoffgas durch Erhitzen von Braunstein mit concentrirter Schwefelsäure macht sich bekanntlich der Uebelstand bemerkbar, dass das sich unlöslich abscheidende schwefelsaure Manganoxydul die gläsernen Entwicklungsgefässe sprengt. Diesem Umstand kann man dadurch abhelfen, dass man statt der Schwefelsäure saures schwefelsaures Natron anwendet. Ein Gemenge von 3 Thln. geschmolzenem Natronbisulphat und 1 Thl. Braunstein in einer Retorte erhitzt schmilzt schon bei der gelinden Hitze einer Weingeistflamme leicht und vollständig zu einer Flüssigkeit, die continuirlich Sauerstoff entwickelt. Das gebildete Doppelsalz von schwefelsaurem Natron und schwefelsaurem Manganoxydul bleibt bis zum letzten Augenblick flüssig und erstarrt nach Wegnahme des Feuers ohne dem Entwicklungsgefäss zu schaden. Da man bei diesem Verfahren ebenfalls das zweite Atom des im Braunstein enthaltenen Sauerstoffs vollständig austreibt, saures schwefelsaures Natron aber ein sehr billiges Nebenproduct ist, so verdient die letztgenannte Methode ebenfalls die Beachtung der Techniker. (*Journ. f. prakt. Ch. Bd. 98. Hft. 6 S. 340. 1866*).

Ueber Chlorderivate des Santonins,

von F. Sestini.

Von den Chlorderivaten des Santonins scheint bis jetzt nur das von Held (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 63. p. 10*) dargestellte Dichlorsantonin $C_{15}H_{16}Cl_2O_3$ bekannt zu sein.

Trichlorsantonin. Lässt man einen Chlorstrom in 100 Grm. Wasser eintreten, in welchem 5 Grm. Santonin in feinem Pulver suspendirt sind, so wird die Flüssigkeit nach ungefähr $^1/_2$ Stunde in eine so teigige Masse verwandelt, dass man mit der Zuleitung des Chlors aufhören muss. Auch wenn man dieser Masse noch ein gleiches Volumen Wasser zusetzt und nochmals drei Stunden lang Chlor einleitet, gelingt es doch nicht, alles Santonin durch Chlor zu verwandeln. Denn wenn man das Product schliesslich umkrystallisirt, bemerkt man immer noch Krystalle darunter, die unzweifelhaft unverändertes Santonin sind. — Bei einem folgenden Versuche brachte der Verf. 50 Grm. fein gepulverten Santonins mit ungefähr 2 Liter Wasser in eine Glasflasche, die

durch einen doppelt durchbohrten Kork geschlossen werden konnte. Mittels einer dieser Oeffnungen wurde nun einen Tag lang Chlor zugeleitet, während die andere Oeffnung die Communication mit der Atmosphäre vermittelte. Am folgenden und am dritten Tage wurde abermals 6 Stunden lang und am vierten Tage 3 Stunden lang zugeleitet, dann wurde die weisse voluminöse Masse von der Flüssigkeit durch Filtration getrennt, ausgewaschen, bis kein Chlor mehr abging, getrocknet und in kochendem Alkohole aufgelöst. Die filtrirte Lösung wurde dann der Krystallisation überlassen, und das Krystallisationsproduct nochmals zweimal aus Alkohol umkrystallisirt.

Die so erhaltenen Krystalle stellten schiefe durchsichtige Prismen dar, die sich bei längerer Aussetzung an das Sonnenlicht nicht färbten. Ihre Analyse ergab die Formel $C_{15}H_{15}Cl_3O_3$ (gef. 51,79 C, 5,02 H, 30,41 Cl; ber. 51,5 C, 4,3 H, 30,5 Cl). Dieses Trichlorsantonin ist beinahe unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Die Lösung des Trichlorsantonins in letzterem giebt bei langsamer Verdunstung lange seidenartige Nadeln. 1 Grm. braucht zu seiner Lösung 35,3 Grm. kochenden Alkohols und 75,9 Grm. von 15°. Das Trichlorsantonin wird nicht durch Licht verändert, es erleidet an trockener Luft keine Veränderung und verliert nicht an Gewicht, wenn es 7—8 Stunden lang auf 100—110° erhitzt wird. Bei 213° schmilzt es, wobei es allerdings eine geringe Zersetzung zu erleiden scheint. Eine alkoholische Kalilösung verwandelt das Trichlorsantonin in kaum gefärbte ölige Tropfen.

Nach der von Bombicci vorgenommenen krystallographischen Untersuchung scheint es, dass die Krystalle monoklinisch sind mit doppelter Refraction nach zwei Achsen. Sie haben eine beträchtliche Einwirkung auf das polarisirte Licht. Im Uebrigen macht ihre Kleinheit und ihre Unscheinbarkeit eine genauere Bestimmung sehr schwierig.

Dichlorsantonin. Wenn man in Wasser suspendirtes Santonin 10—11 Stunden lang der Einwirkung eines langsamen Chlorstromes aussetzt, so erhält man eine Substanz, die aus Alkohol umkrystallisirt kleine warzige Krystallaggregate bildet. Dieselben bestehen aus Dichlorsantonin $C_{15}H_{16}Cl_2O_3$ (gef. 22,5 Cl; ber. 22,4 Cl). Dasselbe ist in Alkohol viel löslicher als das Trichlorsantonin, löst sich leicht in Chloroform und Aether und färbt sich mit alkoholischer Kalilösung gelblich roth. Durch Einwirkung von Licht färbt es sich langsam und wenig gelblich. Held hat wahrscheinlich ein Gemenge von Di- und Monochlorsantonin unter den Händen gehabt, wenn er durch das Licht eine rothe Färbung beobachtet hat. Hierfür sprechen auch seine analytischen Resultate, die ihm statt 22,5 p. c. Chlor, nur 21,8 p. c. ergaben.

Monochlorsantonin wurde dargestellt, indem der Verf. $^1/_2$ Liter frisch bereitetes Chlorwasser zu einem Volumen Wasser gab, welches 10 Grm. Santonin suspendirt enthält. Das Ganze wurde gut verschlossen aufbewahrt und öfters umgeschüttelt, bis der Chlorgeruch verschwunden war. Das Product wurde hierauf aus Alkohol umkrystallisirt. Zuerst krystallisirte Santonin, dann kamen Krystalle, die sich am Lichte färbten, aber nicht so rasch wie das Santonin. Die Trennung beider

Substanzen durch fractionirte Krystallisation gelang so weit, dass der Verf. bei der Analyse schliesslich 11,3 p. c. Chlor fand, statt 12,7 p. c., wie die Formel des Monochlorsantonins $C_{15}H_{17}ClO_3$ verlangt. Hiernach scheint die Existenz dieses Körpers constatirt zu sein. (*Bull. de la Soc. Chim. Mars 1866. p. 202.*)

Kleine Mittheilungen.

Ueber Magnesium, von J. H. Wanklyn und Ernst T. Chapmann. Indem die Verff. in einem passenden Apparate Magnesium in verdünnter Säure auflösten und das entweichende Wasserstoffgas auffingen und maassen, berechneten sie aus dem Volumen des letzteren, dass 100 Thle. Magnesiumdraht 100,19 wirkliches Magnesium enthalten.

Gegen die Halogene ist Magnesium indifferent. Bei gewöhnlicher Temperatur ist eine Lösung von Iod in Alkohol oder Aether von nur geringer Einwirkung, und selbst bei 100° wird eine Lösung von Iod in Iodmethyl nur sehr wenig durch Magnesium entfärbt. Magnesium kann ferner in Brom eingetaucht ohne verändert zu werden, und ebensowenig wird es sofort angegriffen, wenn man es in Chlorgas bringt.

Erhitzt man Magnesium mit Quecksilber bis nahe zu dem Kochpunkte des letzteren, so findet unter heftiger Reaction eine Amalgamation statt. Ein solches Amalgam von nur 1 Thl. Magnesium mit 200 Thln. Quecksilber wird sofort an der Luft matt, und schwillt auf, mit Wasser befeuchtet wird es sehr heiss, und zersetzt dasselbe ebenso heftig, wie ein Natriumamalgam, das dasselbe Verhältniss von Natrium gegen Quecksilber, oder auch sogar noch zweimal so viel Natrium enthält. (*Journ. of the Chem. Soc. 2. Ser. Vol. IV. p. 141. Mai 1866.*)

Verfahren zur Reinigung von Graphit, von Cl. Winkler. Man setzt den feingestossenen Graphit, je nach seiner Unreinheit, mit 100 bis 200 p. c. eines Gemenges von gleichen Theilen Soda und Schwefel gemischt, einer mässigen Rothgluth aus, bis die blaue Schwefelflamme, die anfangs unter dem Tiegeldeckel hervorbrennt, verschwunden ist, und einer kleinen von gelber Farbe Platz gemacht hat. Die schwach gesinterte Masse wird nach dem Erkalten mit Wasser aufgekocht und durch Decantiren ausgewaschen. Den Rückstand behandelt man mit verdünnter Salzsäure, welche unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff alles vorhandene Eisen auflöst. Hierbei geräth der Graphit in den Zustand sehr feiner Vertheilung, und braucht lange Zeit zum Absetzen, indess kann man diesem Uebelstande durch Auswaschen mit Salmiaklösung völlig begegnen. Der auf solche Weise erhaltene Graphit lässt beim Verbrennen nur noch einen geringen Rückstand von schneeweisser Kieselsäure; um auch diese zu entfernen, kocht man ihn mit wenig Natronlauge, wäscht abermals aus und erhitzt nun das fertige Präparat im bedeckten Tiegel zum gelinden Glühen, wobei es dichteren Zustand annimmt. Nach diesem Verfahren wurde aus dem ordinärsten Graphit ein Produkt erhalten, welches keine Spur von Asche hinterliess. (*Journ. f. prakt. Chem. Bd. 98. Heft 16. S. 343. 1866.*)

Ueber die Synthese des Thionylchlorürs, von Ad. Wurtz. Schiff hat das Thionylchlorür erhalten, indem er trockne schweflige Säure auf Phosphorchlorid einwirken liess: $SO_2 + PCl_5 = SOCl_2 + POCl_3$. Der Verf. zeigt in dem Folgenden, dass sich derselbe Körper auch durch directe Einwirkung von wasserfreier unterchloriger Säure auf Schwefel darstellen lasse: $Cl_2O + S = SOCl_2$. Er leitete gasförmige unterchlorige Säure in Schwefelchlorür SCl_2, welches Schwefel suspendirt enthielt und unterbrach die Operation, ehe letzterer vollständig verschwunden war. Das Thionylchlorür, welches bei 78° siedet, lässt sich durch Destilation von dem Chlorür SCl_2 trennen, welches bei 139° siedet.

Das Thionylchlorür ist eine farblose Flüssigkeit von reizendem Geruche. Seine Dichte bei 0° ist gleich 1,675. Es siedet bei 78° unter 746 Mm. Druck. Die Analyse wurde so ausgeführt, dass eine gewogene Menge in ein leicht zerbrechbares Glasgefäss eingeschlossen, mit schwacher Salpetersäure in ein Rohr gebracht wurde. Nachdem letzteres geschlossen worden war, wurde das innere Gefäss zerbrochen und das

Ganze auf 120° erhitzt. Dass Chlor und die Schwefelsäure wurden dann in der Flüssigkeit auf gewöhnliche Weise bestimmt.

Giebt man Thionylchlorür zu Wasser, so geht es zuerst auf den Grund und zersetzt sich dann rasch nach der Gleichung $S\Theta Cl_2 + H_2\Theta = 2HCl + S\Theta_2$.

Wenn man Schwefel, statt ihn in einer indifferenten Flüssigkeit wie das Chlorür SCl_2, die man übrigens während der ganzen Versuchsdauer auf 10° abkühlen muss, zu vertheilen, in flüssige unterchlorige Säure bringt, so findet Explosion statt.

(Bull. de la Soc. Chim. Avril 1866 p. 243.)

Ueber Chlor- und Bromderivate des Toluols, von Lauth und Grimaux. Die Verfasser haben Monobromtoluol Θ_7H_7Br dargestellt, indem sie ein Molekül Brom zu einem Molekül Toluol tropfenweise zusetzten. Den Siedepunkt fanden sie wie Fittig, der denselben Körper schon erhalten hat *(Centralbl. 1866. S. 89)*, zu 179°. Das Monobromtoluol ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch, seine Dämpfe greifen die Augen stark an. Es ist isomer mit dem Brombenzyl und ist sehr beständig. Mit essigsaurem Kali entsteht kein essigsaures Benzyl, es verbindet sich nicht mit alkoholischem Ammoniak, und destilirt ohne Veränderung über geschmolzenem Kali. Von dem isomeren noch unbekannten Brombenzyl unterscheidet es sich, wie die folgenden Formeln zeigen: $\Theta_6H_4Br\Theta H_3$ (Monobromtoluol) und $\Theta_6H_5,\Theta H_2Br$ (Monobrombenzyl.)

Giebt man die ersten Tropfen Brom sehr langsam zu dem Toluol, so findet keine Entwicklung von Bromwasserstoffdämpfen statt. Das Gemisch ist nicht gefärbt; und es scheiden sich daraus hexagonale Tafeln einer Verbindung ab, die die Verf. nicht in zur Analyse genügender Menge erhalten konnten. Vielleicht entstehen diese Krystalle durch die directe Vereinigung des Broms mit Toluol. Löst man sie in Aether auf und schüttelt die Lösung mit etwas Quecksilber, um das überschüssige Brom zu entfernen, so werden sie zerstört.

Destillirt man rohes Monobromtoluol bis zu 185°, so bleibt ein schwarzer harziger Rückstand zurück, in dem sich nach ungefähr 14 Tagen Krystallnadeln bilden. Dieselben lassen sich aber nicht von der sie umgebenden klebrigen Masse reinigen.

Um das Dibromtoluol zu erhalten, haben die Verf. ein Mol. Toluol mit zwei Mol. Brom behandelt. Es bildet sich hierbei eine dichte Flüssigkeit, die immer gefärbt bleibt, auch wenn man das überschüssige Brom entfernt hat. Dieselbe fängt bei 187° an sich zu zersetzen, bis 210° entwickelt sich Bromwasserstoff, und der schwarze Rückstand wird nicht mit der Zeit fest.

Die Verf. haben auch nach Beilstein's Vorschrift Dichlortoluol dargestellt, sie haben dasselbe aber nicht in Benzoylwasserstoff durch Quecksilberoxyd überführen können, ebenso wenig wie das rohe Dibromtoluol; da man drei Körper von der empirischen Formel $\Theta_7H_6Cl_2$ kennt, nämlich $\Theta_6H_3Cl_2,\Theta H_2$; $\Theta_6H_4Cl,\Theta H_2Cl$ und $\Theta_6H_5,\Theta HCl_2$, so hat wahrscheinlich Beilstein ein Gemenge gehabt, welches $\Theta_6H_5\Theta HCl_2$ enthielt und hat daraus den Benzoylwasserstoff erhalten. *(Bull. de la Soc. Chim. Mai 1866 p. 347.)*

Ueber die Einwirkung von Wasserstoff auf Acetylen unter Einfluss von Platinschwarz, von P. de Wilde. In eine über Quecksilber befindliche graduirte Röhre führt der Verf. ein bestimmtes Volumen Wasserstoff ein, und brachte dazu ein zusammengedrücktes erbsengrosses Stück Platinschwarz. In diesem Augenblick bemerkte man eine kleine Absorption und Bildung von etwas Wasserdampf, herrührend von der geringen Menge Sauerstoff, welchen das Schwarz noch zurückgehalten hatte. Man lässt nun in die Röhre ein bestimmtes Volumen Acetylen eintreten. Alsbald tritt eine sehr rapide Absorption ein, die nach einer halben Stunde vollendet ist. Sehr genaue Versuche haben dem Verf. die Ueberzeugung verschafft, dass jedesmal, wenn Wasserstoff im Ueberschusse ist, ein Volumen Acetylen genau zwei Volumina Wasserstoff absorbirt. Der Geruch nach Acetylen verschwindet vollständig, und die Reaction mittels ammoniakalischen Kupferchlorür bestätigt dessen Abwesenheit. Es scheint hiernach, als ob sich Aethylwasserstoff bilde:

$$\Theta_2H_2 + 2H_2 = \Theta_2H_6$$
$$2\,\text{Vol.} + 4\,\text{Vol.} = 2\,\text{Vol.}$$

das so erhaltene Gas riecht nicht, brennt mit leuchtender Flamme und wird weder

von rauchender Schwefelsäure noch von Brom absorbirt. Es ist also nicht Aethylen. Die eudiometrischen Analysen scheinen zu bestätigen, dass das Gas wirklich C_2H_6 enthält, sie haben aber noch keine bestimmte Entscheidung gegeben.

Macht man denselben Versuch mit einem oder zwei Volumina Wasserstoff auf ein Volumen Acetylen, so scheint sich Aethylen zu bilden. *(Bull. de la Soc. Chim. Mars 1866 p. 175.)*

Ueber Sauerstoff und Wasserstoffsuperoxyd, von BAUDRIMONT. Die Superoxyde von Barium und Mangan zeigen bekanntlich auffällige Unterschiede. Mangansuperoxyd giebt mit Salzsäure Chlor, während Bariumsuperoxyd Wasserstoffsuperoxyd giebt. Schon THENARD hat angegeben, das letzteres in Berührung mit Mangansuperoxyd in Wasser- und Sauerstoff zerfällt. Der Sauerstoff des Mangansuperoxydes zersetzt die Salzsäure und nimmt die Stelle des Chlors ein, während der des Bariumsuperoxydes eine solche Zersetzung nicht hervorbringen kann. Man kann daher annehmen, dass das Chlor grössere Verwandtschaft zum Wasserstoff besitzt, als das zweite O im Bariumsuperoxyd, während umgekehrt das zweite O im Mangansuperoxyd mit einer stärkeren Verwandtschaft zum Wasserstoff begabt ist, als das Chlor. Diess wird auch durch folgendes Experiment bestätigt.

Wenn man gasförmiges Chlor in einen Ballon mit wenig Wasser und feinpulverigem Bariumsuperoxyd zusammenbringt, so schäumt die Masse beim Schütteln lebhaft auf, das Chlor verschwindet und der Kolben ist schliesslich mit Sauerstoff gefüllt.

Schwefelweinsäure mit Mangansuperoxyd erhitzt giebt Aldehyd; mit Bariumsuperoxyd dagegen findet eine lebhafte Sauerstoffentwickelung, aber keine Oxydation statt. Die Reaction beginnt bei 103° und schliesst bei 150°. Man erhält Aether, Kohlenwasserstoff, Sauerstoff und schwefelige Säure.

Es ist dem Verf. gelungen, Wasserstoffsuperoxyd mittels Mangansuperoxyd darzustellen. Dasselbe wird durch Bariumsuperoxyd zersetzt, wie das gewöhnliche durch Mangansuperoxyd. Bringt man beide Modificationen dieses Körpers zusammen, so zersetzen sie sich unter Sauerstoffentwicklung gegenseitig.

Das gewöhnliche Wasserstoffsuperoxyd zeigt keine Einwirkung auf das polarisirte Licht. Durch den Strom einer Bunsen'schen Säule von 4 Elementen wird es in gleiche Vol. Wasserstoff und Sauerstoff zersetzt, selbst wenn das Wasser nur zu einem geringen Theile mit Wasserstoffsuperoxyd gesättigt war; ein Zeichen, dass dies leichter durch Elektricität gespalten wird als Wasser. *(Compt. rend. t. 62 p. 829. Avril 1866.)*

Fabrication alkalischer Phosphate mit Hülfe des fossilen phosphorsauren Kalks, von BOBLIQUE. Man behandelt die grob zerstossenen fossilen Phosphate mit Eisenerzen, indem man 60 Theile Eisenerz mit 100 Theilen phosphorsaurem Kalk mischt. Dieses Gemenge bringt man in einem Hohofen schichtenweise mit Brennmaterial zusammen und verfährt ganz so, als ob man Roheisen darstellen wollte. Man erhält so ein Phosphoreisen und eine schmelzbare Schlacke. Ersteres, welches ungefähr 15—20 p. c. Phosphor enthält, sieht metallisch aus, ist krystallinisch und leicht pulverisirbar. Nach dem Zerreiben wird es mit seinem zweifachen Gewichte schwefelsauren Natrons und 2—3 Zehnteln seines Gewichts gepulverter Kohle in einem Sodaofen geschmolzen, und das Schmelzproduct wie zur Darstellung roher Soda behandelt. Bei dieser Operation bildet sich Schwefeleisen-Schwefelnatrium und phosphorsaures Natron, und da ersteres unlöslich ist, kann das phosphorsaure Natron ausgelaugt und zur Krystallisation gebracht werden. Die unlösliche Masse kann geröstet und die dabei erhaltene schweflige Säure in die Bleikammern geleitet werden. Der Rückstand giebt beim Auslaugen schwefelsaures Natron. *(Bull. de la Soc. Chim. Avril 1866 p. 247.)*

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 54. Neue Folge. 11. Jahrg. 17. October 1866.

Inhalt. Synthese der Anissäure und einer ihrer Homologen, von A. LADENBURG. — Ueber die Einwirkung von schwefliger Säure auf Platinoxydhydrat, von C. BIRNBAUM — Ueber das Acetylen, von BERTHELOT. — Ueber einen neuen gelben Farbstoff, von GASTON TISSANDIER. — Propargyläther aus Trichlorhydrin, von AD. BAEYER. — Ueber die Darstellung des Quecksilbers auf nassem Wege, von RUD. WAGNER. — Analyse des Wassers von Vergèze (Dulimbertquelle), und Zusammensetzung des Gases, welches sich aus der Quelle des Bouillants entwickelt, von A. BÉCHAMP. — Analyse des Schwefelwassers von des Fumades (Theresenquelle), von A. BÉCHAMP.

Synthese der Anissäure und einer ihrer Homologen,

von A. LADENBURG.

Die Oxybenzoësäure, Salicylsäure und Paroxybenzoësäure lassen sich als Benzoësäure ansehen, in welcher 1 Atom Wasserstoff durch OH ersetzt ist. Die Anissäure liesse sich ihrer empirischen Formel nach als Homologe dieser Säuren betrachten, wogegen jedoch ihre Eigenschaften sprechen, seitdem man durch SAYTZEFF (*Centralbl. 1864. S. 1*) weiss, dass sie mit Iodwasserstoff erhitzt, sich in Iodmethyl und Paroxybenzoësäure zersetzt. Diese Reaction schliesst indess die Frage nach der Constitution der Anissäure noch nicht definitiv ab, weil die Paroxybenzoësäure zwei durch Metalle oder Alkoholradicale vertretbare Wasserstoffatome enthält, und es daher noch zu bestimmen bleibt, welches dieser beiden Atome durch Methyl ersetzt werden könne. Das eine dieser beiden Wasserstoffatome der Oxybenzoësäuren gehört der Gruppe CO_2H, das andere der Gruppe OH an. Diese drei Säuren verhalten sich demnach zur Benzoësäure, wie die Milchsäure zur Propionsäure:

$C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\OH\end{cases}$	C_6H_5, CO_2H
Oxybenzoësäure	Benzoësäure
$C_2H_4\begin{cases}CO_2H\\OH\end{cases}$	C_2H_5, CO_2H
Milchsäure	Propionsäure

Von der Isomerie der drei Oxybenzoësäuren kann man sich dadurch Rechenschaft ablegen, dass man mit KEKULÉ eine verschiedene Stellung der beiden Gruppen CO_2H und OH zu einander annimmt.

Um den oben erwähnten zweifelhaften Punkt in der Constitution der Anissäure zu bestimmen, stellte der Verf. die Anissäure synthetisch dar. Es wurde Paroxybenzoësäure aus Anissäure dargestellt, und dieselbe durch ein bestimmtes Gewicht kohlensaures Kalium in paraoxybenzoësaures Kalium $C_7H_5KaO_3$ verwandelt. Dasselbe geht mit concentrirter Kalilösung in kaliumparoxybenzoësaures Kalium über. Erhitzt man ferner dieses Salz mit Iodmethyl, so erhält man methylparoxybenzoësauren Methyläther nach der Gleichung: $C_7H_4Ka_2O_3 + 2CH_3I = C_7H_4(CH_3)_2O_3 + 2KaI$. Kürzer verfährt man so, dass man im geschlossenen Rohre die theoretische Menge paroxybenzoësaures Kalium, Kalihydrat und Iodmethyl nebst etwas absolutem Alkohol auf 130° erhitzt. Wasser scheidet aus dem Producte den Methylparoxybenzoësäure-Methyläther ab, auf den der Verf. später ausführlicher zurückkommen wird. Kocht man denselben mit Kalilauge längere Zeit, so zersetzt er sich, und man erhält das Kalisalz einer durch Salzsäure fällbaren Säure. Letztere ist in Wasser sehr löslich, und kann durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht rein erhalten werden. Sie krystallisirt in Nadeln, wie die Anissäure, ist sublimirbar und schmilzt wie die Anissäure bei 175°, mit der sie identisch ist. Die Analyse ergab 63,46 C, 5,56 H. Die Formel $C_8H_8O_3$ verlangt 63,17 C, 5,26 H. Das Silbersalz der Säure erhält man durch Fällen des neutralen Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silber. Aus Wasser umkrystallisirt erhält man kleine Nadeln (gef. 41,49 Ag. $C_8H_7AgO_3$ verlangt 41,70 Ag).

Die Verseifung des Methylparoxybenzoësäure-Methyläthers eliminirt also nicht alles Methyl, und es kann kein Zweifel bestehen, dass es das in der Gruppe CO_2H befindliche Methyl ist, welches gegen Kalium ausgetauscht wird. Die Anissäure ist also Methylparoxybenzoësäure. Man kann demnach die Anissäure vollständig durch Synthese erhalten, da die Paroxybenzoësäure aus Toluol, und dieses aus Benzin erhalten werden kann.

Auf ganz dieselbe Weise hat der Verf. auch die Aethylparoxybenzoësäure erhalten, indem er bei obiger Reaction Iodmethyl durch Iodäthyl ersetzte. Die Verseifung des Aethylparoxybenzoësäure-Aethyläthers giebt die neue Säure. Dieselbe ist weniger löslich, als die Anissäure, krystallisirt in Nadeln, die denen der Anissäure sehr ähnlich sind, sublimirt, und schmilzt bei 195°.

Die Analyse ergab 65,22 C, 6,38 H. Berechnet nach $C_9H_{10}O_3$ 65,06 C, 6,03 H. Das Barytsalz ergab 29,26 Ba. Berechnet nach $C_9H_9BaO_3$ 29,34 Ba. (*Bull. de la Soc. Chim. p. 257. Avril 1866.*)

Der vorstehenden Mittheilung lassen wir sofort die folgende Arbeit von LADENBURG und FITZ folgen, da beide Arbeiten mit einander im Zusammenhange stehen und sich ergänzen.

Darstellung der Anissäure und Paroxybenzoësäure. Die Anissäure

stellten die Verff. aus dem Anisöl mittels chromsauren Kalis und Schwefelsäure dar. Folgendes Verfahren liefert eine Ausbeute von 55—75 p. c. Anissäure: Man bringt eine Portion Anisöl in eine warme Lösung (50°) von 5 Th. doppeltchromsaurem Kali in 20 Th. Wasser und 10 Th. Schwefelsäure. Die Reaction beginnt sofort und ist nach einigen Minuten beendigt. Nach dem Erkalten trennt man die Anissäure durch Filtriren, löst in Ammoniak auf und fällt durch Salzsäure.

Zur Darstellung der Paroxybenzoësäure aus der Anissäure nach SAYTZEFF (*Centralbl. 1864. S. 1*) braucht man nicht in geschlossenen Röhren zu erhitzen. Die Reaction vollzieht sich unabhängig vom Drucke. Man erhitzt in einem Kolben Anissäure mit einem Ueberschusse einer concentrirten Iodwasserstofflösung, die bei 127° siedet, wobei man die Dämpfe erst durch eine aufsteigende, dann durch eine absteigende, mit einem Kühler versehene Röhre leitet, um alles Iodmethyl zu gewinnen. Man hört mit Erhitzen auf, wenn kein Oel mehr in die Vorlage übergeht. Zur Reinigung der Paroxybenzoësäure verfährt man ganz wie SAYTZEFF.

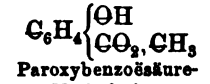
Da die Paroxybenzoësäure zwei gegen Metalle und Alkoholradicale ersetzbare Wasserstoffatome besitzt, so erkennt man die Existenz zweier Arten von Aethern mit ein und zwei Atomen Alkoholradical. Die erste Art zerfällt wiederum in zwei Gruppen, in dem in einer das Alkoholradical den Wasserstoff der Gruppe $\ddot{O}H$, in der anderen den der Gruppe $\ddot{C}O_2H$ ersetzt. Erstere sind wirkliche einbasische Säuren, worunter die Anissäure sich befindet, letztere sind neutral und vergleichbar mit dem Phenylalkohol.

Die Aether der Paroxybenzoësäure mit zwei Atomen Alkoholradical bilden sich durch Einwirkung der Iodide auf die Salze mit zwei Atomen Metall. Durch Verseifung verlieren sie dasjenige Alkoholradical, welches in der Gruppe $\ddot{C}O_2H$ sich befindet, und lassen die Anissäure und die Aethylparoxybenzoësäure entstehen. Die Aether mit einem Atom Alkoholradical erhält man auf ganz entsprechende Weise durch Iodide und Salze mit einem Atom Metall.

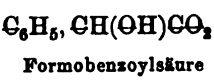
Paraoxybenzoësauren Methyläther stellten die Verff. dar durch Erhitzen auf 120° in geschlossenen Röhren von Paroxybenzoësäure, Iodmethyl und Kali in den nach der Gleichung $\ddot{C}_7H_6\ddot{O}_3 + \ddot{C}H_3I + KaH\ddot{O} = \ddot{C}_7H_5\ddot{O}_3, \ddot{C}H_3 + KaI + H_2\ddot{O}$ berechneten Verhältnissen. Das Reactionsproduct wird mit Wasser behandelt, das nicht Aufgelöste wird filtrirt, getrocknet und der Destillation unterworfen. Beinahe Alles geht bei 280° über und wird sofort wieder fest, man löst in Aether auf und lässt über Schwefelsäure verdunsten, wobei Krystalle erhalten werden. Die Analyse nach des Verf. Methode (*Centralbl. 1865. S. 911*) mittels iodsauren Silbers und Schwefelsäure ausgeführt, ergab: 63,05 C, 5,51 H. Die Formel $\ddot{C}_8H_8\ddot{O}_3$ verlangt 63,17 C, 5,26 H.

Der Aether ist unlöslich in kaltem Wasser, löst sich in heissem und scheidet sich aus diesem beim Abkühlen als Oel ab, das nach einiger Zeit fest wird. Er ist leicht löslich in Aether und Alkohol. Durch Verdunstung der ätherischen Lösung erhält man ihn in grosse Blättern. Er schmilzt bei 17° und siedet bei 283°. Der Paroxyb

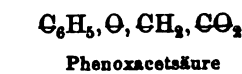
zoësäure-Methyläther ist isomer mit der Methylparoxybenzoësäure (Anissäure), mit dem Salicylsäure-Methyläther und der Methylsalicylsäure, ferner mit der Formobenzoylsäure, der Phenoxacetsäure von Heintz und der Cresotsäure von Kolbe und Lautemann. Letztere Isomere gehören einer ganz anderen Gruppe an. Folgende Formeln geben Rechenschaft von dieser Isomerie:



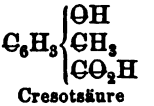
Paroxybenzoësäure-Methyläther



Formobenzoylsäure



Phenoxacetsäure



Cresotsäure

Erhitzt man den Paroxybenzoësäure-Methyläther mit einer concentrirten wässrigen Ammoniaklösung in geschlossener Röhre auf 100°, so zersetzt er sich und bildet Paroxybenzamid, welches beim Abkühlen in langen weissen Nadeln krystallisirt.

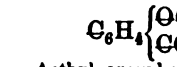
Der *Monäthyläther* wird auf gleiche Weise dargestellt. Er ist ebenfalls fest, und bei 300° ohne Zersetzung flüchtig.

Methylparoxybenzoësäure-Methyläther. Die Darstellung ist schon oben angegeben. Das durch Wasser abgeschiedene Product wird getrocknet und der Destillation unterworfen, wobei man eine weisse krystallinische Masse erhält. Der so dargestellte Körper ist identisch mit dem Anissäure-Methyläther von Cahours. Schmelzpunkt 45°, nach Cahours 46°. Siedepunkt 255°, Cahours macht über denselben keine bestimmte Angabe. Die Verseifung dieses Aethers hört stets mit der Hinwegnahme eines Atoms Methyl auf, auch wenn man überschüssiges Kali in wässriger oder alkoholischer Lösung anwendet. Dagegen kann man mittels Iodwasserstoffsäure beide Atome Methyl herausnehmen. Bei Anwendung von nur der Hälfte Iodwasserstoffsäure entsteht Anissäure, so dass also das Methyl aus der Gruppe CO_2H zuerst entfernt wird, wie zu erwarten stand.

Aethylparoxybenzoësäure-Aethyläther. Durch Erhitzen in geschlossenen Röhren von Paroxybenzoësäure, Kali und Iodäthyl nach der Gleichung $C_7H_6O_3 + 2\,KaHO + 2\,C_2H_5I = C_7H_4O_3(C_2H_5)_2 + 2\,KaI + 2\,H_2O$ dargestellt. Wasser scheidet aus dem Reactionsproducte ein Oel ab. Bei der Destillation geht dasselbe zwischen 273—276° über. Die Analyse mit dem bei 275° destillirenden Producte ergab: 67,81 C, 6,92 H. Nach $C_7H_4O_3, (C_2H_5)_2$ berechnen sich 68,05 C, 7,21 H. Der Aether stellt ein farbloses Oel dar von schwachem, aber angenehmem Geruche, schwerer als Wasser, und darin unlöslich, löslich in Alkohol und Aether. Durch Kali wird er in der Wärme zu *Aethylparoxybenzoësäure* zersetzt.

Die Isomeren dieser Säure sind: der Paroxybenzoësäure-Aethyl-'her, die Aethylsalicylsäure und der Salicylsäure-Aethyläther, ferner die '»n Monäthyläther, welche man aus der Oxybenzoësäure erhalten

kann, der Methylparoxybenzoësäure-Methyläther und die correspondirenden Aether der Salicylsäure und der Oxybenzoësäure; endlich ist er isomer mit der Phloretinsäure und mit der Säure, die CANNIZZARO durch Zersetzung mit einem Alkali aus dem dem Anisalkohol entsprechenden Cyanür erhielt. Diese Isomerien sind leicht zu erklären. Was CANNIZZARO's Säure anlangt, so muss man sie als Methylparoxy-α-Toluylsäure ansehen, d. h. als ein der Anissäure analoges Methylderivat einer noch unbekannten Säure, welche mit der Paroxybenzoësäure homolog sein würde, und welche sich zur α-Toluylsäure verhalten würde, wie die Paroxybenzoësäure zur Benzoësäure. CANNIZZARO's Säure unterscheidet sich von der der Verff. durch alle ihre Eigenschaften. Sie schmilzt bei 86°, löst sich leicht in warmem Wasser und krystallisirt in Flittern. Die Säure der Verff. schmilzt bei 195°, ist wenig in kochendem Wasser löslich und krystallisirt in Nadeln. Die Formeln beider Säuren sind:



Aethylparoxybenzoësäure

CANNIZZARO's Säure.

Aethylparoxybenzoësaures Natrium ist leicht selbst in kaltem Wasser löslich. Bei der langsamen Verdunstung dieser Lösung erhält man es in Tafeln, die denen des anissauren Natriums sehr ähnlich sind. Letzteres Salz, das man bisher nur in Nadeln erhalten hat, nimmt die Gestalt von grossen klinorrhombischen Tafeln an, wenn man seine wässrige Lösung der freiwilligen Verdunstung überlässt. Beide Salze werden schnell undurchsichtig und verlieren ihr Krystallisationswasser.

Aethylparoxybenzoësaures Calcium entsteht als weisser krystallinischer Niederschlag, wenn man die concentrirte Lösung des Natronsalzes mit Chlorcalcium versetzt. Schwach löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, und daraus in Form abgeplatteter Nadeln beim Erkalten herausfallend. (Gef. 10,46 Ca; ber. 10,8 Ca.) — Das *Bariumsalz* gleicht dem vorigen. Seine warme wässrige Lösung giebt beim Abkühlen Krystallblätter. (Gef. 29,26 Ba; ber. nach $C_9H_9BaO_3$ 29,34 Ba.) — Das *Bleisalz* fällt durch essigsaures Blei aus dem Natronsalze als weisser Niederschlag, der sich in heissem Wasser löst und daraus beim Erkalten in glänzenden Flittern wieder erscheint. — Das *Silbersalz* ist selbst in kochendem Wasser beinahe unlöslich, man erhält es aus der heissen wässrigen Lösung beim Erkalten in langen Nadeln wieder. (Gef. 40,11 Ag; ber. 39,56 Ag.)

Einwirkung von Phosphorchlorid auf Paroxybenzoësäure. Die Säuren mit alkoholischem Wasserstoff, wie die Glykolsäurenreihe z. B., geben bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid Bichlorüre, die mit Wasser nur die Hälfte ihres Chlors austauschen und so gechlorte Säuren geben. Das Verhalten der aromatischen Säuren von Phosphorsuperchlorid kennt man nur bei Salicylsäure; es war deshalb von Interesse, die Isomere der Salicylsäure, die Paroxybenzoësäure, mit Phosphorsuperchlorid zu behandeln. Man mengt in einem Ballon Paroxybenzoësäure mit Phosphorsuperchlorid (1 Mol. Säure auf 2 Mol.

Chlorid), die Reaction beginnt nach und nach und es entwickelt sich viel Chlorwasserstoff. Schliesslich erhitzt man auf dem Wasserbade und destillirt. Es geht zuerst Phosphoroxychlorid, dann nicht angegriffenes Superchlorid über, und schliesslich bei sehr hoher Temperatur ein Oel, welches Chlor enthält. Zersetzt man dieses Oel mit Wasser, so erhält man Salzsäure und eine gechlorte Säure, welche man durch Sublimation oder durch Krystallisation reinigen kann. Eine Chlorbestimmung nach CARIUS' Methode ergab 22,53 p. c. Cl. Die Formel $C_7H_5ClO_2$ verlangt 22,69 p. c. Cl. Diese Säure hat demnach die Formel der Monochlorbenzoësäure, sie ist aber nach allen ihren Eigenschaften mit der Monochlordracylsäure identisch. Sie ist in kochendem Wasser wenig löslich, und krystallisirt daraus beim Erkalten in Nadeln. Sie sublimirt unter 200° in Blättern oder Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 236° in Uebereinstimmung mit den Angaben von WILBRAND und BEILSTEIN für die Chlordracylsäure. (*Bull. de la Soc. Chim. p. 414. Juin 1866.*)

LADENBURG macht gegenwärtig Versuche, die den Oxybenzoësäuren entsprechenden Alkohole darzustellen. Dieselben müssen die Formel $C_6H_4\begin{cases}CH_2OH\\OH\end{cases}$ haben, und deriviren von den Oxybenzoësäuren $C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\OH\end{cases}$ durch Reduction der Gruppe CO, OH zu CH_2, OH. Diese Körper enthalten zwei durch Säureradicale ersetzbare Atome Wasserstoff, die aber einen verschiedenen Werth haben. Das eine entspricht dem Radicale des Benzylalkohols, das andere dem des Phenols. Diese Alkohole gehören also einer neuen Gruppe an, welche in der fetten Reihe kein Analogon findet, und welche zu den Alkoholen in demselben Verhältnisse steht, wie die Milchsäuren zu den Säuren. Es ist möglich, dass das Saligenin zu dieser Gruppe von Alkoholen gehört, und einige Eigenschaften desselben deuten sogar darauf hin, dass es der Alkohol der Salicylsäure sei, doch gehören genauere Untersuchungen zur Entscheidung dieser Frage. (*Bull. de la Soc. Chim. p. 423. Juin 1866.*)

Ueber die Einwirkung von schwefliger Säure auf Platinoxydhydrat,

von C. BIRNBAUM.

Von verschiedenen Chemikern sind bis jetzt Verbindungen von Platin mit schwefliger Säure bekannt gemacht worden. Dieselben enthalten jedoch alle, mit einer Ausnahme, das Platin in der Verbindung im Zustande des Oxyduls und nur DÖBEREINER (*Journ. f. prakt. Chem. Bd. 15. S. 315*) will ein weisses Salz erhalten haben, aus dessen Reactionen er auf die Formel des schwefligsauren Platinoxydes $PtO_2 2SO_2$ schloss. Indess lassen die Beobachtungen dieses Chemikers es zweifel-

haft, ob er wirklich ein Oxydsalz vor sich gehabt habe. Schon die weisse Farbe seiner Salze spricht dagegen, da alle dem Platinoxyd entsprechenden Verbindungen mehr oder weniger rothbraun oder doch gelb gefärbt sind. Bedenkt man ferner, wie leicht die Platinoxydsalze durch schweflige Säure unter Bildung von Schwefelsäure zersetzt werden, so geben die Angaben Döbereiner's Grund zu der Annahme, dass er ein Platinoxydulsalz unter den Händen gehabt haben müsse.

Der Verf. hat bei Gelegenheit seiner Untersuchung der Verbindungen der schwefligen Säure mit dem Iridium (*Centralbl. 1865. S. 1132.*) die Beobachtung gemacht, dass das Platin mit dieser Säure eine Verbindung bilde, in der das Metall als Oxyd enthalten sein müsse. Das angewande Platinoxydhydrat stellte sich der Verf. dar durch anhaltendes Kochen und vollständiges Eindampfen einer Lösung von Platinchlorid, die mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Natron versetzt worden war. Der Rückstand wurde dann mit Essigsäure aufgeweicht und schliesslich mit Wasser bis zum Aufhören der sauren Reaction ausgewaschen. Suspendirt man dieses Oxyd in Wasser und leitet einen Strom von schwefliger Säure hindurch, so löst es sich bald mit so dunkel rothbrauner Farbe auf, dass die Flüssigkeit undurchsichtig wird. Lässt man diese Flüssigkeit längere Zeit stehen, oder setzt man das Einleiten der schwefligen Säure länger als gerade zum Auflösen des Platinoxydes nothwendig ist, fort, so wird die Farbe allmälig heller und schliesslich resultirt eine hellgrünlich-gelbe Flüssigkeit. Die rothbraune Flüssigkeit enthält keine Spur von Schwefelsäure, die entfärbte Flüssigkeit enthält aber viel derselben, und bei ihrer Entstehung muss also eine Desoxydation des Platinoxydes stattgefunden haben.

Dampft man die fast farblose Lösung ein, so färbt sie sich allmälig dunkler und zuletzt bleibt eine dunkelbraune zerfliessliche Masse von schwefelsaurem Platinoxydul zurück. Auf diese Weise gelangt man also nicht zu Verbindungen von schwefliger Säure mit Platinoxydul. Leicht gelingt dies aber, wenn man das Platinoxydhydrat statt in reinem Wasser in einer Lösung von schwefligsauren Alkalien suspendirt und nun schweflige Säure einleitet. Die entstehende Schwefelsäure geht dann an das Alkalimetall, das Platin aber tritt an die schweflige Säure und bildet mit den überschüssigen schwefligsauren Alkalien Doppelsalze. Zuerst wandte der Verf. dabei eine Lösung von schwefligsaurem Kali an und bekam so eine ganz farblose Flüssigkeit. Die überschüssige schweflige Säure wurde mit kohlensaurem Kali neutralisirt, auch da blieb die Lösung selbst bei Ueberschuss des kohlensauren Kalis ganz klar. Beim Eindampfen krystallisirte dann farbloses Salz in sternförmig gruppirten kleinen Nadeln aus und schliesslich kamen Krystalle von schwefelsaurem Kali.

Zur Analyse wurde dieses Salz über Schwefelsäure getrocknet und mit Soda und Salpeter zusammengeschmolzen. In dem Filtrate dieser Schmelze wurde die Schwefelsäure bestimmt. Zur Bestimmung des Kaliums wurde das Salz im Wasserstoffstrome geglüht und mit Schwefelsäure nachher die Kaliumverbindung ausgezogen. Es wurden

gefunden: 24,91—25,02 p. c. Pt, 30,20 p. c. Ka, 40,90 p. c. SO_3, 4,7 p. c. HO, beim Erwärmen auf 150—180°. Danach hat das Salz die Formel $3\,KaSO_3,PtSO_3 + 2\,HO = \left.\begin{matrix}4\,\ddot{S}\dot{O} \\ Ka_6\ddot{P}t\end{matrix}\right\}O_8 + 2\,H_2O$. Wie man sieht, ist dies die Kaliumverbindung, die dem von Litton und Schnedermann beschriebenen Natriumsalze entspricht. Erstere ist viel löslicher in Wasser als letztere, so dass sie als Reagens auf Natrium dienen kann. Versetzt man die wässrige Lösung der Kaliumverbindung mit einem neutralen oder schwach alkalischen Natriumsalze, so entsteht ein weisser Niederschlag, indem die entsprechende Natriumverbindung sich abscheidet. Auf diese Weise hat der Verf. z. B. einen Natriumgehalt in kohlensaurem Kali, Chlorkalium, schwefelsaurem Kali erkannt. Durch diese Salzlösungen wird das Kaliumsalz nicht gefällt, wenn sie frei von Natrium sind. Die Analyse eines dieser Niederschläge zeigte dem Verf., dass die weissen Niederschläge identisch sind mit dem Salze von Litton und Schnedermann.

Durch Ammoniak oder kohlensaures Ammoniak entsteht in der Lösung des Kaliumsalzes kein Niederschlag und beim Eindampfen krystallisirt letzteres unverändert wieder aus. Suspendirt man aber Platinoxydhydrat in einer Lösung von schwefligsaurem Ammoniak und verfährt sonst ganz wie bei der Darstellung des Kaliumsalzes oben beschrieben wurde, so krystallisirt schliesslich ein Ammoniumdoppelsalz in sternförmig gruppirten kleinen Nadeln aus. Dieses Salz ist in Wasser löslich wie das Kaliumsalz, die Lösung reagirt neutral. Aus der wässrigen Lösung wird es durch Alkohol abgeschieden und löst sich einmal ausgeschieden, in kaltem Wasser nur schwer, es kann daher durch Auswaschen mit Wasser von anhängender Mutterlauge befreit werden. Die Analyse ergab die Formel $3\,NH_4SO_3PtSO_3 + 3HO = \left.\begin{matrix}4\,\ddot{S}\dot{O} \\ 6(NH_4)\ddot{P}t\end{matrix}\right\}O_8 + 3\,H_2O$ (gef. 28,8—29,12 Pt, 46,8 $S\dot{O}_3$, 8,0 HO; ber. 29,05 Pt, 47,12 SO_3 7,93 HO). Dieses Ammoniumsalz correspondirt also seiner Zusammensetzung nach mit dem Kalium- und Natriumsalze. Seine wässrige Lösung wird durch Natriumsalze nicht gefällt.

Durch Zersetzung der oben erwähnten Natriumverbindung mit Salzsäure haben Litton und Schnedermann noch ein gelbes Doppelsalz von schwefligsaurem Platinoxydul mit schwefligsaurem Natron von der Formel $NaOSO_2 + PtOSO_2 + HO$ dargestellt. Auch dieses, sowie das entsprechende Kaliumsalz hat der Verf. erhalten, und kann die Beobachtung genannter Chemiker bestätigen. Dampft man indess die Ammoniumverbindung mit Salzsäure ab, so scheidet sich nicht wie beim Natrium- und Kaliumsalze eine krystallinische Verbindung aus. Zuerst krystallisirt Salmiak aus und schliesslich wurde die ganze Masse fest. Durch Alkohol wurde aus der wässrigen Lösung eine gelbe ölige Flüssigkeit ausgeschieden, die alles Platin und auch schweflige Säure enthielt, aber selbst nach längerem Stehen nicht krystallinisch wurde. Versetzte man jedoch die salzsaure Lösung mit Ammoniak und dann mit Alkohol, so fiel ein weisses Salz in krystallinischen Flocken

nieder, das in Wasser sehr leicht löslich war. Diese Verbindung wurde mit Alkohol gewaschen, bis aller Salmiak ausgezogen war, dann über Schwefelsäure getrocknet und der Analyse unterworfen. Dieselbe führte zu der Formel $NH_4SO_3,PtSO_3 + HO = \left.\begin{matrix}2\ddot{S}\dot{O}\\ 2(NH_4)\ddot{P}t\end{matrix}\right\}O_4 + H_2O$ (gef. 48,2—48,3 Pt, 38,7 SO_3, 4,5 HO; ber. 47,98 Pt, 38,89 SO_3, 4,38 HO). Demnach enthält auch dieses Salz, wie die erwähnte Natriumverbindung von Litton und Schnedermann auf 1 At. Platin 1 At. Alkalimetall, und ist identisch mit dem von Liebig auf etwas andere Weise dargestellten und später von Böckmann untersuchten Ammoniumsalze.

Die wässrigen Lösungen der bisher genannten Salze geben mit Chlorbarium weisse Niederschläge, in denen alles Platin enthalten ist, und die sich leicht in Salzsäure lösen. Durch Kieselfluorwasserstoffsäure kann man die Alkalimetalle von dem schwefligsauren Platinoxydul trennen. Das Filtrat von den Kieselfluormetallen hinterlässt beim Eindampfen eine schwach grün gefärbte gummiartige Masse, die wahrscheinlich identisch ist mit dem von Döbereiner beschriebenen Salze. Der Verf. bekam sie indess zu einer quantitativen Analyse nicht rein genug.

Zur Darstellung einer Verbindung von Platinoxyd mit schwefliger Säure kommt es zunächst darauf an, eine möglichst neutrale Auflösung von Platinoxyd in schwefliger Säure zu erhalten. Zu diesem Zwecke leitet man in das Wasser, in dem das Platinoxydhydrat suspendirt ist, nur so viel schweflige Säure, bis das braune Pulver anfängt rasch zu verschwinden. Unterbricht man jetzt den Strom, so löst sich der noch übrige Theil des Platinoxyds langsam auf, und es gelingt leicht, eine Lösung zu bekommen, die nur schwach nach schwefliger Säure riecht In diesem Zustande ist die Lösung am beständigsten. Filtrirt man von etwa ungelöstem Platinoxyde ab, setzt die Lösung eines schwefligsauren Alkalis und schliesslich bis zur schwach alkalischen Reaction das entsprechende kohlensaure Salz zu, so bekommt man rothbraune krystallinische Niederschläge, die aus Verbindungen von schwefligsaurem Platinoxyd mit schwefligsaurem Alkali bestehen.

Das *schwefligsaure Platinoxyd-Kali* bekam der Verf. so als rothbraunen Niederschlag, an dem unter dem Mikroskope die krystallinische Structur erkannt werden konnte. Ein grosser Theil des Salzes bleibt aber im Wasser gelöst und zersetzt sich beim Abdampfen unter Desoxydation, wodurch das oben beschriebene Kalium-Platinoxydulsalz erhalten wird. — Das braune Salz wurde mit kaltem Wasser gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und wie die Oxydulverbindung analysirt. Die Analyse ergab die Formel $KaSO_3 + PtSO_4 + HO = \left.\begin{matrix}2\ddot{S}\dot{O}\\ Ka_2(\ddot{P}t\dot{O})\end{matrix}\right\}O_4 + H_2O$ (gef. 42,0—41,83 Pt, 16,6 Ka, 33,80 SO_3, 4,0 HO bei 100° getrocknet; ber. 42,02 Pt, 16,69 Ka, 34,06 SO_3, 3,83 HO).

Das entsprechende auf analoge Weise dargestellte *schwefligsaure Platinoxyd-Natron* ist nicht so leicht wie das Kalisalz rein zu erhalten

weil hier durch Desoxydation leicht das oben beschriebene sehr schwer lösliche schwefligsaure Platinoxydul-Natron entsteht, wodurch der zuerst entstehende braune Niederschlag bald verunreinigt wird. Da das braune Salz indess krystallinisch körnig und viel schwerer als die weisse Oxydulverbindung ist, so lassen sich beide durch Schlämmen mit Wasser trennen. Die Natriumverbindung ist in trockenem Zustande heller als das oben beschriebene Kaliumsalz. Ihre Analyse ergab $2NaSO_3 + PtSO_4 + 2HO = \left.\begin{matrix}3\overset{''}{S}\overset{''}{O}\\ Na_4(\overset{''}{Pt}\overset{''}{O})\end{matrix}\right\} O_6 + 2H_2O$ (gef. 33,5—33,3—33,4 Pt, 16,12 Na, 41,6—41,5 SO_3, 6,15 HO durch Erwärmen auf 150° ber. 33,95 Pt; 15,82 Na, 41,30 SO_3, 6,20 HO.)

Da diese Natriumverbindung in ihrer Zusammensetzung von dem Kaliumsalz abweicht, so fragt es sich, ob man es hier vielleicht mit zwei Reihen von Salzen zu thun hat. Es ist indess dem Verf. nicht gelungen weder die dem Kaliumsalze entsprechende Natriumverbindung, noch die letzterem entsprechende Kaliumverbindung zu erhalten.

Eine feste Verbindung von schwefligsaurem Platinoxyd mit schwefligsaurem Ammoniak konnte der Verf. nicht darstellen, weil diese Verbindung jedenfalls leicht löslich ist, beim Eindampfen aber zersetzt wird.

Gegen Reagentien verhalten sich die Platinoxydsalze ähnlich wie die Oxydulsalze. Durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium wird das Platin erst aus saurer Lösung gefällt. Schwefelwasserstoff für sich entfärbt die braune Lösung nur unter Reduction des Platinoxyds zu Oxydul. Durch Salzsäure wird aus diesen Salzen alle schweflige Säure ausgetrieben, die eine theilweise Desoxydation des Oxyds bewirkt, es entsteht zugleich Platinchlorür. Bei Zersetzung der Kaliumverbindung bekommt man so gelbe Krystalle von Kaliumplatinchlorid und rothe Nadeln von Kaliumplatinchlorür. Das Kaliumsalz löst sich auch leicht in Kalilauge mit brauner Farbe auf und selbst beim Kochen scheidet sich aus dieser Lösung kein Platinoxyd ab. Neutralisirt man aber diese Lösung mit Salzsäure, so wird alles Platinoxyd durch die schweflige Säure zu Oxydul reducirt, es bildet sich schwefelsaures Kali und nur Kaliumplatinchlorür. Mit Chlorbarium geben die Salze einem gelben in Salzsäure löslichen Niederschlag, der alles Platin enthält.

Von dem Iridium unterscheidet sich Platin dadurch, dass Ersteres bei Behandlung von schwefliger Säure keine Oxydulsalze und letzteres keine Sesquioxyde bildet. Die entstehenden Verbindungen sind aber auch durch ihre Löslichkeitsverhältnisse von einander verschieden. Das schwefligsaure Platinoxyd ist leicht löslich, das Iridiumsalz so gut wie unlöslich in Wasser. Das schwefligsaure Platinoxydulkali und das entsprechende Ammoniumsalz können krystallisirt werden, die Doppelsalze das Iridiumsesquioxyds sind nur in Form von krystallinischen Niederschlägen zu erhalten. Diese Verhältnisse kann man zur Trennung von Platin und Iridium benutzen.

Suspendirt man ein Gemisch von Platinoxyd und Iridiumoxyd in

einer Lösung von schwefligsaurem oder einfacher kohlensaurem Kali, und leitet dann schweflige Säure ein, bis das Gas nicht mehr absorbirt wird, so ist alles Platin als schwefligsaures Platinoxydulkali gelöst und ein geringer Theil des Iridiums befindet sich ebenfalls in Lösung als schwefligsaures Kalium Iridiumsesquioxyd, das meiste Iridium bleibt aber ungelöst als schwefligsaures Iridiumoxyd. Kocht man nun die Lösung mit dem Niederschlage unter Ersetzung des verdampfenden Wassers so lange, bis alle freie schweflige Säure ausgetrieben ist, so wird auch das gelöste Iridiumsalz ausgeschieden, während das Platin in Lösung bleibt. (*Ann. d. Ch. u. Pharm. Bd. 139. Hft. 2. S. 164. Aug. 1866.*)

Ueber das Acetylen,

von Berthelot.

Vor einiger Zeit hat der Verf. die Entstehung von Acetylen bei der unvollkommenen Verbrennung aller kohlenwasserstoffhaltigen Gase und Dämpfe nachgewiesen, während es ihm nicht gelang, dasselbe bei der unvollkommenen Verbrennung eines blossen Gemenges von Wasserstoff mit einem kohlenstoffhaltigen aber wasserstofffreiem Gase zu entdecken. (Vergl. *Centralbl. 1866. S. 151*). Er hat sich jetzt die Frage gestellt, ob dieser Unterschied auch fort besteht, wenn man die genannten Gasgemenge nicht durch unvollkommene Verbrennung, sondern durch den elektrischen Funken zersetzt. Das Resultat dieser Untersuchung ist, dass alle kohlenwasserstoffhaltigen Gase und alle Gase, welche aus einem Gemenge von Wasserstoff und einem kohlenstoffhaltigen Gase bestehen, Acetylen geben, wenn man durch sie eine Reihe von elektrischen Funken hindurchschlagen lässt.

Wenn man den Funken durch ein Gemenge von Cyan und Wasserstoff hindurchschlagen lässt, bildet sich sofort Acetylen. Man muss die Platindrähte auf einige Millimeter einander nähern, weil das genannte Gasgemenge dem elektrischen Funken einen nicht unbedeutenden Widerstand entgegensetzt. Der zwischen den Drähten überspringende Funken bietet den Anblick eines prachtvoll blauen Bandes, das mit einem hellen Scheine umgeben ist. Einige Minuten reichen hin, um eine merkbare Menge Acetylen zu bilden, obgleich die Bildung des letzteren etwas langsamer von Statten geht, als mit einem kohlenwasserstoffhaltigen Gase. Um das Acetylen schliesslich nachzuweisen, muss man das Cyan erst mit Hülfe eines angefeuchteten Kalistückchens entfernen, und dann den Gasrückstand mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung untersuchen. Diese Vorsichtsmassregel ist nothwendig, weil das Cyan ebenfalls von diesem Reactionsmittel absorbirt wird und damit einen grünlichen Niederschlag bildet.

Lässt man den Funken durch ein Gemisch von Wasserstoff- und Schwefelkohlenstoffdämpfen hindurchgehen, so erhält man gleichfalls Acetylen, während ein Absatz von Schwefel entsteht. Der Funke geht durch dieses Gemisch viel leichter hindurch als durch das vorige. Die

Bildung des Acetylens ist aber hier eine viel langsamere, und es ist daher gut, den Versuch 1—2 Stunden lang fortzusetzen. Um es nachzuweisen, behandelt man das Gasgemisch zuerst mit einem Stückchen angefeuchteten Kalis, welches eine geringe Menge Schwefelwasserstoff entfernt und setzt dann, ohne das Kali zu entfernen, 6—8 Tropfen Alkohol zu. Man schüttelt dann um, und lässt dadurch den Schwefelkohlenstoffdampf absorbiren. Das ammoniakalische Kupferchlorür setzt man nicht gleich in grossen Massen hinzu, sondern tropfenweise, bis sich über der Oberfläche des als Sperrflüssigkeit dienenden Quecksilbers eine sehr dünne Schicht davon angesammelt hat. Das Acetylenkupfer bildet sich dann sofort, ohne in einer grossen Flüssigkeitsschicht vertheilt zu sein, und ohne dass man Gefahr läuft, dass es durch das stets in dem angewandten Reactionsmittel enthaltene Kupferoxyd oxydirt werde.

Weit schwieriger als in den genannten Fällen ist die Nachweisung von Acetylen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff durch den elektrischen Funken. Eine Reihe von Funken, die man stundenlang durch das Gemenge beider Gase hindurchschlagen lässt, giebt, wenn man nicht besondere Vorsichtsmaassregeln anwendet, nur kaum merkbare Spuren von Acetylen. Der Verf. vermuthete, die Bildung von Acetylen werde in diesem Falle durch die Entstehung von Wasser nach der Gleichung $C_2O_2 + H_2 = C_2 + H_2O_2$ und durch die von Kohlensäure nach der Gleichung $2C_2O_2 = C_2O_4 + C_2$ verhindert. Um diese ungünstigen Bedingungen zu vermeiden, brachte der Verf. in die Röhre ein Stückchen Kali, welches an der Oberfläche nur sehr wenig benetzt worden war, um durch dasselbe Kohlensäure und Wasserdämpfe absorbiren zu lassen. Auf diese Weise gelang es, in einem Gemenge von 2 Volumina Wasserstoff und 1 Volumen Kohlenoxyd die Bildung von Acetylen nachzuweisen: $2C_2O_2 + 3H_2 = C_4H_2 + 2H_2O_2$. Man muss aber zu diesem Zwecke 10 Stunden lang die stärksten Funken hindurchschlagen lassen, um ein deutliches Resultat zu erhalten. (*Bull. de la Soc. Chim. Mars 1866. p. 169.*)

In einer weiteren Mittheilung bespricht der Verf. die Grenzen der Empfindlichkeit seines Reactionsmittels auf Acetylen, des ammoniakalischen Kupferchlorürs. Es wurden in ein Versuchsrohr 50 C-C. Wasserstoff gebracht, die ein Tausendstel Acetylen enthielten. Dann wurde ein einziger Tropfen des Reactionsmittels zugesetzt und sofort bildete sich ein rothes charakteristisches Häutchen. Das angewandte Verhältniss entspricht $^1/_{20}$ Milligramm Acetylen. Auf gleiche Weise kann man Acetylen in 50 C.-C. Wasserstoff nachweisen, wenn dieser nur ein Zehntausendstel Acetylen enthält.

50 C.-C. Luft, die ein Tausendstel Acetylen, gleich $^1/_{20}$ Milligramm enthalten, geben gleichfalls sofort einen Niederschlag, und man kann sogar das Verhältniss noch weiter, bis auf $^1/_{100}$ Milligramm Acetylen mit Sicherheit herabdrücken. Dieser Versuch beweist, dass das Acetylen viel schneller von dem Reactionsmittel absorbirt wird als der Sauerstoff. Der Niederschlag, welcher sich zuerst in Berührung mit

Luft gebildet hat, verschwindet nämlich erst später durch die folgende Oxydation.

Kupferoxyd, welches in Ammoniak aufgelöst ist, absorbirt langsam Acetylen und bildet etwas Kupferacetylür, vermischt mit einem kohligen Producte, die zusammen an den Wänden des Gefässes als schillernde Schicht sich ablagern. Es beweist dies die Nothwendigkeit, zur Absorption des Acetylens ein von Kupferoxyd möglichst freies Reactionsmittel anzuwenden, und den Niederschlag von Kupferacetylür möglichst rasch von dem überschüssigen Reactionsmittel zu trennen, wenn man ihn an der Luft auswäscht.

Eine Lösung von Kupferchlorür in Ammoniak und eine Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure, die man dann mit Ammoniak übersättigt hat, geben mit Acetylen dieselbe empfindliche Reaction. Anders verhält sich dies mit Bezug auf Allylen.

Das Allylen wird, wie bekannt, durch ammoniakalisches Kupferchlorür unter Bildung des gelben charakteristischen Kupferallylenürs absorbirt. Dagegen giebt eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung, die mit Chlorammonium beladen ist, durchaus keinen Niederschlag, obgleich sie das Allylen absorbirt. Der Grund dieser Erscheinung liegt in folgendem Verhalten des Kupferallylenürs: Von Ammoniak in grossem Ueberschusse wird diese Substanz frisch gefällt, nicht gelöst, ebenso nicht von concentrirter Chlorammoniumlösung, wenigstens nicht vollständig. Dagegen löst sie sich sofort in einem Gemenge von Chlorammonium und Ammoniak. Ebenso löst sich Kupferallylenür in einer grossen Quantität einer Lösung von Kupferchlorür in Chlorkalium oder Chlorammonium. Diese Thatsachen erklären, warum das Allylen in einer Lösung von Kupferchlorür, die man durch Auflösen in Salzsäure und Uebersättigen mit Ammoniak dargestellt hat, keinen Niederschlag hervorbringt.

Kupferacetylür, frisch gefällt, löst sich nicht in Ammoniak oder Chlorammonium. Ein Gemenge beider in äusserst grosser Quantität angewandt, löst es. Ebenso wird es von Lösungen von Kupferchlorür in Chlorkalium oder Chlorammonium gelöst, wenn man diese Flüssigkeiten in sehr beträchtlichen Quantitäten anwendet. Man ersieht hieraus, dass man eine chlorammoniumhaltige ammoniakalische Kupferchlorürlösung gebrauchen kann, um Allylen und Acetylen zu trennen.

Der Verf. hat hiervon Anwendung gemacht, um die Bildung einer Spur von Acetylen bei der gewöhnlichen Reaction nachzuweisen, mittels der man Allylen erzeugt, nämlich bei der Zersetzung von Propylenbromür (dargestellt aus Allyliodür) mit alkoholischer Kalilösung.

Ein anderer nicht minder wichtiger Unterschied zwischen Allylen und Acetylen, liegt in dem Verhalten beider gegen concentrirte Schwefelsäure. Ersteres wird dadurch sofort und in grossem Maasse absorbirt. Letzteres nur sehr langsam, wenn man längere Zeit umschüttelt.

(*Bull. de la Soc. Chim. Mars 1866. p. 191.*)

Ueber einen neuen gelben Farbstoff,

von Gaston Tissandier.

Im Jahre 1864 haben Butler und Eichelbrenner den Rückstand von Aepfeln, die zur Fabrication von Obstwein gedient hatten, destillirt und erhielten dabei ein Gas, welches sie erst mit Wasser wuschen, dann über Kalk hinwegleiteten und welches mit stark leuchtender Flamme verbrannte. Diese Entdeckung machte in den Obstweindistricten grosses Aufsehen und wurde viel benutzt. Dem Verf. ist nun von den Entdeckern die Aufgabe geworden, diesen neuen Industriezweig zu studiren und die drei Producte, die man bei der Destillation der Aepfelrückstände erhält, das Gas, den Theer und das Waschwasser zu untersuchen.

Das Gas besteht hauptsächlich aus C_2H_4 vermischt mit geringen Quantitäten Acetylen, Benzin und Spuren von Kohlenoxyd. Das Wasser, welches zur Reinigung des Gases dient, enthält empyreumatische Producte und eine beträchtliche Menge Essigsäure.

Der Theer besitzt einen eigenthümlichen Geruch, er ist gelb, schwärzt sich aber schnell an der Luft. Seine Consistenz ist dicklich, er wird aber bei 80° C. flüssig. Der Destillation unterworfen giebt er verschiedene Producte: Phenylsäure, Benzin, Kreosot, Kohlenwasserstoffe, die Kautschuk lösen und ein schwarzes und sprödes Harz, welches von Firnisfabricanten angewandt werden kann.

Dieses Harz giebt bei noch höherer Temperatur Paraffinöle und ein Paraffin von sehr schöner Qualität; während dieser Operation entwickeln sich sehr reichlich ammoniakalische Dämpfe. In folgenden Verhältnissen findet man diese verschiedenen Materien in dem Theere der Aepfelrückstände

	Wasser	30,5
31 p. c.	Benzin	15,0
	Phenylsäure	8,0
	Kreosot	3,0
	Kohlenwasserstoffe, Verlust etc.	5,0
Harz 38,5 p. c.	Paraffinöle	4,5
	Paraffin	11,0
	Kohle	21,0
	Verlust	2,0
		100,0

Diese Resultate erhielt der Verf. mit 50 Kilogr. des Theeres.

Unterwirft man den Theer mit ungefähr seinen gleichen Gewichte gewöhnlicher Salpetersäure einer mässigen Wärme, so erhält man eine sehr energische Reaction. Es entwickelt sich viel rother Dampf und nach ungefähr $^1/_2$ Stunde bildet sich ein teigiges röthliches Product, welches auf einer gelben Flüssigkeit schwimmt. Letztere giebt bei der Concentration Krystalle von Oxalsäure. Das teigige Product löst sich vollständig in Alkohol, Ammoniak, und nur theilweise in Wasser. Die wässrige Lösung ist tiefgelb und kann ohne Anwendung von Beizmitteln zum Färben von Seide und Wolle dienen. Je nach der Concen-

tration des Bades erhält man strohgelb, bis tief orangengelb. Das Gelb widersteht der Einwirkung von Säuren und von Seife. Mit Berlinerblau oder Indigo und diesem Gelb erhält man auf Seide schön grüne Nüancen, mit Orseille und Indigo erhält man eine schön braune Nüance.

Die wässrige Lösung des teigigen Products bei 100° zur Trockne eingedunstet, giebt den neuen Farbstoff im festen Zustande. Es ist ein röthliches Pulver, vollständig in Wasser löslich. Mehrere Analysen haben dem Verf. gezeigt, dass der Farbstoff nur aus Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff besteht. Seine Reaction ist weder basisch, noch sauer. Das neue Gelb wird seit längerer Zeit von A. Strauss im Grossen dargestellt, und kommt unter dem Namen Mandarinen-Gelb in den Handel, entweder als Paste oder als lösliches Extract. In dem ersten Falle hat man nur nöthig, das Product in einem Leinwandsacke eingeschlossen, in kochendes Wasser 20—25 Minuten lang zu tauchen, wobei der Farbstoff allein sich löst, und das schwarze Product ungelöst zurückbleibt, in dem anderen Falle genügt es, den Farbstoff in warmes Wasser zu bringen. (*Bull. de la Soc. Chim. p. 349. Mai 1866.*)

Kleine Mittheilungen.

Propargyläther aus Trichlorhydrin, von Ad. Baeyer. Der von Liebermann aus Tribromallyl durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge erhaltene Propargyläther kann mit gleicher Leichtigkeit aus Trichlorhydrin, welches bedeutend billiger ist, dargestellt werden. Man erhitzt zu dem Zwecke Trichlorhydrin mit 3 Th. Kalihydrat und ziemlich viel Alkohol zuerst mit aufsteigendem Kühler einige Zeit und destilirt dann ab. Bei Ueberschuss von Kali erhält man weniger Aether und daneben eine stechendriechende, Silberlösung schwärzende Substanz, die höchst wahrscheinlich Akroleïn ist. Der übergegangene Alkohol liefert mit salpetersaurem Silber auch ohne Ammoniakzusatz einen blendend weissen krystallinischen Niederschlag von Silber-Propargyläther $\left.\begin{matrix}C_3AgH_2\\C_5H_5\end{matrix}\right\}O$. Diese Silberverbindung wird von Salpetersäure unter Gasentwicklung und Abscheidung von weissen, aus Cyansilber bestehenden Nadeln zerstört. Die reichliche Bildung von Blausäure bei Einwirkung von Salpetersäure auf eine ungesättigte Verbindung wie der Propargyläther ist nicht ohne Interesse, da gewisse Verbindungen unter denselben Umständen ebenfalls viel Blausäure liefern, so z. B. das Aceton, und man kann diese Reaction wahrscheinlich so erklären, dass dieser Körper bei der Oxydation in CH_3O und die ungesättigte Gruppe C_2H_2 gespalten wird, welche letztere durch Aufnahme von N in Acetonitril, oder durch weitere Zerstörung in Blausäure verwandelt wird. (*Analen d. Chemie u. Pharm. Bd. 138. S. 196. Mai 1866.*)

Ueber die Darstellung des Quecksilbers auf nassem Wege, von Rud. Wagner. Wie durch die Untersuchungen von Brunner, W. Stein und R. Weber bekannt, löst sich das Schwefelquecksilber in den Sulphhydraten der Alkalimetalle in grossen Mengen auf (auf 1 Aeq. RS löst sich 1 Aeq. HgS), wofern die Lösung des Sulphhydrats concentrirt ist, warm angewandt wird, und neben dem Sulphhydrat noch freies Alkali enthält. Dies fand der Verf. bestätigt und ausserdem, dass gepulvertem Quecksilbererze das Quecksilber mittels einer solchen Lösung vollständig entzogen werden kann, dass aber die Natron- und die Barytverbindung der Kaliverbindung vorzuziehen ist. Am vortheilhaftesten erscheint eine Lösung von Barium-Sulphhydrat, welche im Ltr. gegen 50 Grm. Barium enthält. Bei 40—50° löst eine solche per Ltr. gegen 60—65 Grm. Zinnober, welcher aus der Lösung durch Neutralisation mittels Salzsäure als schwarzes Schwefelquecksilber gefällt wird. Dieser schwarze Niederschlag wird, wenn es sich um die Gewinnung von

schem Quecksilber handelt, nach dem Trocknen durch Zuschläge (am vortheilhaftesten durch Soda) zerlegt. Diese Extractionsmethode empfiehlt sich auch zum Probiren armer Quecksilbererze.

Auch eine zu $^2/_3$ mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung von Zuckerkalk löst Zinnober; ferner hebt der Verf. als beachtenswerth für die Quecksilberprobe auf nassem Wege hervor, dass Zinnober durch tagelang fortgesetzte Digestion mit dem Ueberschuss einer Lösung von Iod in Iodkalium sich vollständig zersetzt nach der Gleichung: $HgS + KI,I = HgI,KI + S$. Die durch unterschwefligsaures Natron ermittelte Abnahme der jodhaltigen Flüssigkeit giebt das Maass für die Menge des aufgenommenen Quecksilbers. *(Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 98. S. 23. Juni 1866.)*

Analyse des Wassers von Vergèze (Dulimbertquelle), und Zusammensetzung des Gases, welches sich aus der Quelle des Bouillants entwickelt, von A. Béchamp. Diese Quellen liegen im Departement Gard, zwischen Nîmes und Montpellier nahe bei der Eisenbahnstation Vergèze. Ein Liter Wasser der Dulimbertquelle enthält:

Kohlensäure	2,29090 Grm.	Manganoxyd	Spuren
Schwefelsäure	0,04371 -	Eisenoxyd	0,00292 Grm.
Kieselsäure	0,02233 -	Thonerde	0,00106 -
Chlor	0,01761 -	Kupferoxyd	8,00003 -
Kali	0,00178 -	Arsen	Spuren
Natron	0,01600 -	Organ. Substanzen	0,00363 -
Kalk	0,52216 -	Stickstoff	3,7 C.-C.
Magnesia	0,01477 -	Sauerstoff	0,9 -

Der Geschmack dieses Wassers ist schwach bituminös und säuerlich. Temperatur zwischen 16 und 17°. Dichte 1,00139.

Aus der Quelle des Bouillants entwickeln sich reichliche Mengen Gas in grossen Blasen. Zwei Analysen ergaben die Zusammensetzung:

	1.	2.
Kohlensäure	982,75 C.-C.	977,44 C.-C.
Stickstoff	13,74 -	18,54 -
Sauerstoff	3,51 -	4,02 -
	1000,00 C.-C.	1000,00 C.-C.

No. 1. war Morgens bei bedecktem Himmel, No. 2. Nachmittags bei vollem Sonnenschein gesammelt. *(Compt. rend. T. 62. p. 1034. Mai 1866.)*

Analyse des Schwefelwassers von des Fumades (Theresenquelle), von A. Béchamp. In der Nähe des Dorfes des Fumades bei Alais, Dep. Gard, entspringen mehrere schwefelhaltige Quellen, von denen die Theresenquelle in 24 Stunden 240,000 Ltr. Wasser giebt. Dieselbe hat eine Temperatur von 14°, riecht stark nach Schwefelwasserstoff und stösst Gasblasen aus. Dichte 1,00245 bei 15°. 1000 C.-C. davon enthalten:

Schwefelwasserstoff	0,0415 Grm.	Kalk	0,8944 Grm.
Kohlensäure	0,3332 -	Magnesia	0,1552 -
Kieselsäure	0,0337 -	Eisenoxydul	0,0006 -
Schwefelsäure	1,3233 -	Manganoxydul	Spuren
Unterschweflige Säure	0,0095 -	Thonerde	0,0052 -
Chlor	0,0045 -	Beryllerde	Spuren
Kali	0,0010 -	Kupferoxyd	Spuren
Natron	0,0156 -	Bituminöse Substanzen	unbestimmt
Ammoniak	Spuren	Stickstoff	13 C.-C.

Zwei andere Schwefelquellen dieser Gegend sind viel reicher an Schwefelwasserstoff. Die Etiennequelle enthält 0,0974, und die Augustinquelle 0,0751 Grm. im Liter. *(Compt. rend. T. 62. p. 1088. Mai 1866.)*

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 55. Neue Folge. 11. Jahrg. 20. October 1866.

Inhalt. Ueber die Einwirkung von einfach-essigsaurem Glykoläther auf Mononatriumglykolat, von Dr. R. Mohs, — Ueber den Process der Einwirkung von Iodwasserstoff auf Glycerin, von E. Erlenmeyer. — Ueber die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Teträthylammoniumiodür, von Dr. R. Mohs. — Ueber den Allyl-Aethyläther, von Oppenheim. — Notiz über Quecksilberäthyl, von E. T. Chapmann. — Ueber die Einwirkung löslicher Salze auf den Thierorganismus, von Melsens. — Ueber ein neues Reactionsmittel auf Alkalimetalle, von Debray. — Der sog. Wiener Meerschaum.

Ueber die Einwirkung von einfach-essigsaurem Glykoläther auf Mononatriumglykolat,

von Dr. R. Mohs.

Die Einwirkung des einfach-essigsauren Glykoläthers auf Mononatriumglykolat wurde ausgeführt in der Absicht, den einsäurigen Aether des Glykols zu erhalten, welcher in der von Simpson (*Centralbl. 1859. S. 834*) dargestellten einbasischen Glykolätherschwefelsäure (von ihm Sulphoglykolsäure genannt) als eine Basicität der Schwefelsäure neutralisirend erscheint, und dem die Formel $\mathrm{C_2H_2}\left\{\begin{matrix}\mathrm{HO}\,\mathrm{HO}\\ \mathrm{HO}\end{matrix}\right.$ (oder die doppelte) zukommen muss, wenn man den Glykolalkohol selber die Formel $\mathrm{C_2H_2}\left\{\begin{matrix}\mathrm{HOHO}\\ \mathrm{HOHO}\end{matrix}\right.$ beilegt. Die Glykolätherschwefelsäure ist dann:

$$\left(\mathrm{C_2H_2}\left\{\begin{matrix}\mathrm{HO}\,\mathrm{HO}\\ \mathrm{HO}\end{matrix}\right.\right)\Big\}\mathrm{S_2O_6}$$

Es ist bekannt, dass Wurtz (*Centralbl. 1860. S. 1*) diesen Aether nicht erhalten hat bei der Einwirkung von Aethylenoxyd auf Glykolalkohol, sondern an seiner Stelle den damit isomeren Diäthylenalkohol, und ebenso Lourenço (*Centralbl. 1860. S. 15*), als er Aethylenbromid auf Glykol einwirken liess. Letzterer bezeichnete Anfangs den Diäthylenalkohol, ihn für jenen Aether haltend, als intermediären Glykoläther. Die Umsetzung des essigsauren Glykoläthers mit Mononatriumglykolat sollte nach folgender Gleichung verlaufen:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_2\\ \end{matrix}\right\}\begin{matrix}HO\,HO\\ HOC_2H_3O_3\end{matrix} + \left.\begin{matrix}C_2H_2\\ \end{matrix}\right\}\begin{matrix}HOHO\\ HONaO\end{matrix} = \left.\begin{matrix}C_2H_2\\ C_2H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}HOHO\\ HO\\ HOHO\\ HO\end{matrix} + NaO,C_2H_3O_3$$

Die Darstellung des ersteren geschah nach der Methode von Atkinson (*Centralbl. 1859. S. 138*); aus ihm wurde weiter nach den Angaben von Debus (*Centralbl. 1859. S. 776*) Glykol gewonnen, und aus diesem durch Zusatz einer äquivalenten Gewichtsmenge Natrium das Mononatriumglykolat dargestellt.

Beide Körper wurden in einer Retorte mit einander gemischt. Schon in der Kälte konnte eine Einwirkung wahrgenommen werden, indem langsame Lösung des Natriumglykolats eintrat. Der Verf. erhitzte die Mischung 12 Stunden lang im Oelbade auf 130—140°, wobei der Hals der Retorte nach oben gerichtet wurde, und destillirte danach die entstandene schwere Flüssigkeit bis zu einer Temperatur von 250° über. Sie war Anfangs farblos und durchsichtig, wurde aber gegen das Ende der Destillation etwas gelblichgrün, sie hatte grosse Consistenz und ölige Beschaffenheit. In der Retorte blieb eine poröse Masse zurück, die durch etwas Kohle, die sich am Ende der Destillation gebildet hatte, schwarz gefärbt war. Ihre Untersuchung zeigte, dass es essigsaures Natron war. Sie gab, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, den Geruch nach Essigsäure, entwickelte nach Zusatz von Alkohol und Schwefelsäure den des Essigäthers, und wurde in Lösung von Eisenchlorid roth gefärbt, beim Kochen unter Ausscheidung des charakteristischen braunen Niederschlags von basisch essigsaurem Eisenoxyd zersetzt.

Durch sehr oft wiederholte Fractionen und getrennte Aufsammlung von Zwischenportionen, die dann wieder ihrerseits fractionirt wurden, konnte das erhaltene Destillat in vier verschiedene Flüssigkeiten von ziemlich constantem Siedepunkte getrennt werden.

Der Siedepunkt der ersten Portion war der des einfach-essigsauren Glykoläthers, sie war wasserhell und besass den Geruch desselben, die von ihr erhaltene Quantität war gering. Die Elementaranalyse der zwischen 180—185° überdestillirten Portion zeigte ebenfalls, dass es der Hauptsache nach diese Substanz war.

		gef.	ber.
C	=	43,11	46,15
H	=	8,81	7,70
O	=	—	46,15
			100,00

Die Abweichung der gefundenen Werthe von den sich berechnenden hat ihren Grund in einer Beimengung von Glykolalkohol, der in dem ursprünglichen Destillate mit vorhanden war, wie gleich gezeigt werden wird, und bei wenig Substanz durch Destillation vom essigsauren Glykol nicht wohl völlig zu trennen ist. Das Vorhandensein von noch unverändertem essigsauren Glykol rührt wohl nur von einem

geringen Ueberschusse desselben beim Mischen mit dem Natriumglykolat her.

Der Siedepunkt der zweiten Portion lag bei dem des Glykolalkohols, sie war wasserhell und dickflüssig, ihre Quantität bedeutender, als die der vorigen. Die Analyse des zwischen 192—196° Ueberdestillirten ergab:

		gef.	ber.
C	=	37,88	38,79
H	=	9,35	9,67
O	=	—	51,63
			100,00

Daraus ergiebt sich zweifellos, dass die Substanz Glykolalkohol war.

Der Siedepunkt der dritten Portion lag bei 245°. Sie war wasserhell, sehr dickflüssig und bedeutend lichtbrechend. Ihre Quantität war die bedeutendste von allen. Die Elementaranalyse ergab Zahlen, welche der Formel $C_4H_{10}O_6$, also einer solchen, wie sie der verlangte Aether haben musste, entsprachen.

		gef.	ber.
C	=	45,60	45,28
H	=	9,44	9,43
O	=	—	45,39
			100,00

Die vierte Portion, die durch geringe Zersetzung in Folge der vielen Destillationen etwas gelblich gefärbt war, wurde über 280° aufgefangen. Ihre Menge war sehr gering, ihre Zähigkeit sehr gross. Die Elementaranalyse ergab Zahlen, welche mit den für den Triäthylenalkohol berechneten übereinstimmen.

		gef.	ber.
C	=	48,89	48,00
H	=	10,06	9,33
O	=	—	42,67
			100,00

Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich also, dass allerdings die Hauptreaction nach der oben angeführten Gleichung verlaufen war, indem als Hauptproduct eine Substanz $C_4H_{10}O_6$ neben essigsaurem Natron entstanden war, dass aber ausserdem noch Vorgänge stattfanden, die nicht von vornherein erwartet werden konnten, und denen der Glykol- und Triäthylenalkohol ihre Entstehung verdankten. Diese letztere lässt sich leicht einsehen, wenn etwas Wasser, dessen vollkommene Ausschliessung nicht gut möglich ist, bei der Einwirkung der Körper zugegen war, wie folgende Gleichungen zeigen:

1) $C_2H_5NaO_4 + 2HO = C_2H_6O_4 + NaO,HO,$
2) $NaO,HO + C_2H_5O_3,C_2H_3O_3 = C_2H_6O_4 + NaO,C_2H_3O_3.$
3) $C_4H_{10}O_6 + C_2H_6O_4 = C_6H_{14}O_8 + 2HO.$

Es war nun weiter zu untersuchen, ob die bei 245° überdestillirte Flüssigkeit wirklich den gesuchten Aether des Glykols darstellte, oder ob sie nur isomer damit und identisch mit dem Diäthylenalkohol sei. Der Siedepunkt sowohl, als ihre Entstehung in Gemeinschaft mit Triäthylenalkohol liessen das Letztere vermuthen. Das specifische Gewicht der Flüssigkeit wurde bei 9,5° gleich 1,11 gefunden, das des Diäthylenalkohols ist nach Wurtz * bei 0° 1,13. Es fand also auch darin Uebereinstimmung statt.

Der Verf. nahm nun die Oxydation der Flüssigkeit mit Salpetersäure vor, wobei der Diäthylenglykol, wie Wurtz ** gezeigt hat, Diglykolsäure liefert. Concentrirte Salpetersäure wurde bis zur ungefähr äquivalenten Gewichtsmenge allmälig zugesetzt, und dabei in einem Kölbchen gelinde so lange erwärmt, als die Entwickelung rother Dämpfe dauerte. Darauf wurde mit Wasser verdünnt und Kalkmilch bis zur Neutralisation zugesetzt. Der entstandene Niederschlag wurde unter fortwährendem Sieden abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Er ergab bei der Untersuchung die Zusammensetzung des oxalsauren Kalks. Das Filtrat von ihm wurde langsam zur Krystallisation eingedampft. Es schied sich neben kohlensaurem Kalke ein Salz A in kleinen, weissen, warzenförmigen Krystallen aus. Dasselbe wurde mit dem kohlensauren Kalke abfiltrirt, und die Mutterlauge weiter eingedampft. Um das Salz A von dem kohlensauren Kalke zu trennen, wurde das Filter mit den Krystallen durch heisses Wasser ausgekocht, die Flüssigkeit heiss filtrirt und zur Krystallisation eingedampft. Da auf dem Filter sich nochmals ausser dem kohlensauren Kalke sich kleine Krystalle zeigten, wurde dasselbe sammt Rückstand noch einmal ausgekocht und heiss filtrirt. Es blieb jetzt nur kohlensaurer Kalk zurück; das Filtrat wurde wie das vorige zur Krystallisation eingedampft.

Die Krystalle, welche sich aus der Lösung von der ersten Auskochung ausschieden, ergaben bei der Analyse die Zusammensetzung des glykolsauren Kalks $C_2H_3CaO_6 + 4HO$. ***

		gef.	ber.
HO	=	28,65 p. c.	27,48 p. c.
CaO	=	30,65 -	29,47 -

Ob das Vorhandensein der Glykolsäure sowie der Oxalsäure von einer geringen Menge Glykol herrühren, die dem Diäthylenglykol beigemengt war, oder ob sie weitere Zersetzungsproducte der Diglykolsäure durch die Salpetersäure sind, muss dahingestellt bleiben.

Die Krystalle, welche aus der Lösung der zweiten Auskochung erhalten wurden, ergaben für das getrocknete Salz die Zusammensetzung des diglykolsauren Kalks; die Menge ihres Krystallwassers

---

* *Ann. de chim. et phys. T. LXIX. p. 317.*

** *Jahresber. 1860. p. 444. — Centralbl. 1860. S. 788.*

*** Formel nach Heintz: *Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 122. S. 265*, u. *Bd. 123 S. 318.*

war jedoch eine von der bisher bekannten abweichende. Wurtz * giebt den Wassergehalt des diglykolsauren Kalks für das aus der erkalteten Lösung krystallisirte Salz zu 12 HO an, und Heintz ** fand für das aus der heissen Lösung krystallisirte einen Gehalt von 6 HO. Beide Wassermengen sind verschieden von der, welche der Verf. bei der Untersuchung des hier besprochenen Salzes erhielt. Die Krystalle hatten nämlich die Zusammensetzung $C_4H_4Ca_2O_{10} + 8$ HO.

	gef.	ber.
HO =	30,63	29,51
CaO =	32,92	32,55

Das Kalksalz wurde zur Darstellung der Säure mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, der entstandene Niederschlag abfiltrirt, in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Lösung der freien Säure darauf nach Entfernung des Schwefelbleis zur Krystallisation eingedampft. Es bildeten sich unvollkommene Krystalle, die in Wasser leicht löslich und von saurer Reaction waren. Die geringe Menge erlaubte keine Analyse.

Aus der von dem Salze A abfiltrirten Mutterlange schieden sich beim Eindampfen kleine, aber wohl ausgebildete, säulenförmige, fast durchsichtige Krystalle aus. Bei der Analyse ergaben sie für das trockne Salz die Zusammensetzung des diglykolsauren Kalks, mit einem wiederum anderen Wassergehalte, nämlich 10 HO.

	gef.	ber.
HO =	34,57	34,35
CaO =	31,86	32,55

Als das Salz zur Ausführung einer Elementaranalyse wieder dargestellt wurde, krystallisirte es in Formen, die von den früher erhaltenen verschieden waren. Anstatt kleiner säulenförmiger Krystalle wurden sternförmig gruppirte Nadeln erhalten, die, über Schwefelsäure getrocknet, ein Salz lieferten, das sich wieder in Bezug auf seinen Wassergehalt von den vorher beschriebenen unterschied. Es hatte die Zusammensetzung: $C_4H_4Ca_2O_{10} + 2$HO.

	gef.	ber.
HO =	10,46	9,47

Die Elementaranalyse des Salzes gab folgendes Resultat:

	gef.	ber.
C =	27,92	27,90
H =	3,91	2,32
CaO =	31,86	32,55
O =	—	37,23
		100,00

Die Ursache des Fehlers in der Wasserstoffbestimmung hat der

* *Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 117. S. 136.*
** *Ebend. Bd. 130. S. 267.*

Verf. nicht ermitteln können. Eine zweite Analyse war wegen Mangel an Material nicht möglich.

Durch diese Reihe von Untersuchungen konnte also an der Identität des bei der Einwirkung von Mononatriumglykolat auf einfach essigsauren Glykoläther entstandenen Körpers mit dem Diäthylenalkohol nicht mehr gezweifelt werden. Die Darstellung des zweiten Aethers des Glykols von der Zusammensetzung $C_2H_5O_2$ oder $C_4H_{10}O_6$ ist also auch bei Anwendung dieser reducirenden Körper nicht möglich, und eine Methode, die sonst immer zum Ziele gelangen lässt, stellt sich hier als ungenügend heraus. Man darf deshalb wohl in Anbetracht des eben erwähnten, des beschriebenen Versuchs und der übrigen hierher gehörigen Beobachtungen die Ansicht aussprechen, dass der zweite Aether des Glykols gar nicht im freien Zustande existiren kann, und dass er, falls die Bedingungen zu seinem Entstehen geboten sind, sich sofort nach demselben durch Umlagerung der Atome in seinem Inneren in den isomeren Diäthylenalkohol verwandelt. Nur in Verbindungen besonders mit den Säuren, wie in der der Schwefelsäure, würde man ihn beobachten können.

Bemerkenswerth bei diesem Versuche erscheint noch die gleichzeitige Entstehung des Glykols und Triäthylenalkohols neben der des Diäthylenalkohols. Es ist hierdurch eine neue Methode der Darstellung von Polyäthylenalkoholen angedeutet. (*Jenaische Zeitschrift Bd. III. S. 15. Vom Verf. mitgetheilt.*)

Ueber den Process der Einwirkung von Iodwasserstoff auf Glycerin,

von E. Erlenmeyer.

Schon vor mehreren Jahren (*Zeitschr. Chem. Pharm. 1861. S. 202*) hat der Verf. die Meinung ausgesprochen, man könne die s. g. mehratomigen Alkohole als hydroxylirte einatomige Alkohole betrachten, wie schon andere Chemiker, besonders Kolbe, die mehratomigen Säuren als hydroxylirte einatomige Säuren aufgefasst haben. Nach dem Vorgange Lautemann's, der Milchsäure (Hydroxylpropionsäure) durch Iodwasserstoff in Propionsäure übergeführt hat, (*Centrlbl. 1860. S. 400*) hielt es der Verf. für möglich, das Glycerin durch Iodwasserstoff in Propylenglykol und Propylalkohol umzuwandeln, indem er die Beziehungen dieser drei Körper durch folgende Formel ausgedrückt dachte:

$C_3H_5,\overline{O}H,\overline{O}H,\overline{O}H$ Glycerin
$C_3H_6,\overline{O}H,\overline{O}H$ Propylenglykol
$C_3H_7,\overline{O}H$ Propylalkohol.

Der Versuch, diese Hypothese durch das Experiment zu bestätigen, führte später den Verf. zu der Entdeckung, dass Iodwasserstoff, in geringer Menge auf das Glycerin einwirkend, Allyliodür erzeuge, dass dieses aber durch mehr Iodwasserstoff in C_3H_7I übergeführt werde. Das Körper C_3H_7I stellte sich indess nicht als normales Propyliodür,

sondern als Pseudopropyliodür heraus, mittels dessen man zu dem Berthelot'schen und Friedel'schen Pseudopropylalkohol oder Acetonalkohol gelangen könne (*Centralbl. 1864. S. 17*) und es schien somit, als wenn die Beziehung zwischen Glycerin und Propylalkohol nicht die Anfangs von dem Verf. vermuthete wäre, als wenn vielmehr das Glycerin dihydroxylirter Acetonalkohol sein müsse.

Die Zusammensetzung des Acetons lässt sich jetzt unzweifelhaft nur durch die Formel $\mathrm{CH_3,CO,CH_3}$ ausdrücken, und die Bildung des Acetonalkohols daraus durch Aufnahme von 2 At. Wasserstoff lässt sich auf keine andere Weise begreifen, als indem man annimmt, dass an dem Atom Kohlenstoff, welches mit Sauerstoff verbunden ist, 1 Affinivalent Sauerstoff durch 1 Atom Wasserstoff substituirt wird und das hierdurch losgelöste Affinivalent Sauerstoff sich mit dem zweiten Atome Wasserstoff vereinigt, so dass die relative Constitutionsformel des Acetonalkohols nur $\mathrm{CH_3,CH,OH,CH_3}$ sein kann. Ist nun das Glycerin dihydroxylirter Acetonalkohol, so können nur die drei folgenden Formeln als möglicher Ausdruck für seine relative Constitution angesehen werden:

$$\mathrm{CH_2,OH,CHOH,CH_2,OH}$$
$$\mathrm{CH,OH,OH,CH,OH,CH_3}$$
$$\mathrm{CH_2,OH,C,OH,OH,CH_3}$$

sobald man nämlich die Annahme, dass die 4 Affinivalente in dem Kohlenstoffatome alle oder paarweise mit verschiedener Affinitätsgrösse begabt, vorerst ausser Betracht lässt. In diesem Falle sind also nur die drei eben aufgestellten Formeln als Ausdruck für die relative Constitution des Glycerins möglich, wenn man es als dihydroxylirten Acetonalkohol ansieht. Würde man es als dihydroxylirten Normalpropylalkohol auffassen, dessen allgemein angenommene Constitution durch die Formel $\mathrm{CH_3,CH_2,CH_2,OH}$ ausgedückt ist, so liesse sich zu dem obigen dreien noch die folgende als möglich hinzufügen: $\mathrm{CH_3,CH_2,C,OH,OH,OH}$.

Viele Thatsachen, wie die bis jetzt vorhandene Unmöglichkeit einen s. g. zweiatomigen Alkohol von der Formel $\mathrm{CH_4O_2}$, sowie einen dreiatomigen von der Formel $\mathrm{C_2H_6O_2}$ darzustellen, machten es wahrscheinlich, dass weder ein einzelnes Atom Kohlenstoff, noch auch Eins von zwei zusammenhängenden im Stande sei, zwei Affinivalente Sauerstoff in der Form von Hydroxyl an sich zu fesseln, und man könnte daher, wenn man diese Verhältnisse allein berücksichtigt und noch die Erfahrung hinzufügt, dass unter den vielen s. g. mehratomigen Alkoholen aus der Natur bis jetzt noch keiner gefunden wurde, der eine grössere Anzahl von Hydroxylen aufzuweisen hat, als er Kohlenstoffatome enthält, zu dem Schlusse geleitet werden, dass ein Atom Kohlenstoff überhaupt nie mehr als ein Hydroxyl zu binden im Stande sei. Man könnte daher kaum noch im Zweifel sein, dass die Formel $\mathrm{CH_2,OH,CH,OH,CH_2,OH}$ die relative Constitution des Glycerins ausdrückt.

Dieser Schluss hat sich indess, auch abgesehen von den Säuren, als unrichtig erwiesen, seitdem Carius den Propylphycit dargestellt hat (*Centralbl. 1865. S. 689*). In demselben haben wir einen Alkohol

gewonnen, welcher ein Hydroxyl mehr enthält als Kohlenstoffatome, und damit ist nachgewiesen, dass mindestens eins von den drei Atomen Kohlenstoff zwei Hydroxyle aufzunehmen und zu erhalten im Stande ist, Man könnte es daher als möglich annehmen, dass auch schon in dem Glycerin ein Atom Kohlenstoff zwei Hydroxyle gebunden enthielt.

Obgleich diese Annahme nicht unzulässig ist, so erscheint es dem Verf. doch rationeller, sie vor der Hand bei Seite zu lassen und dem Glycerin die relative Constitution zuzuschreiben, mit welcher man alle seine Metamorphosen und besonders auch die Entstehung des Propylphycits aus ihm auf die ungezwungenste Weise zu erklären vermag. In dieser Hinsicht erscheint es am sachgemässesten, das Glycerin als eine Vereinigung von 3 Mol. Methylalkohol aufzufassen, so zwar, dass dieselben an der Kohlenstoffseite gewissermassen als ätherificirt gedacht werden können. Man kann sich vorstellen, dass 2 Mol. Methylalkohol unter Austritt von 2 At. Wasserstoff zu Aethylenglykol zusammentreten: $CH_3,OH,CH_3,OH = CH_2,OH,CH_2,OH + H_2$. Dieser Aethylenglykol vereinigt sich dann noch mit einem weiteren Mol. Methylalkohol, ebenfalls unter Austritt von 2 At. Wasserstoff, zu Glycerin: CH_2,OH, $CH_2,OH + CH_3,OH = CH_2,OH,CH,OH,CH_2,OH + H_2$

Mit dieser Annahme der Constitution des Glycerins erscheint die Bildung des Propylphycits als ein sehr einfacher Vorgang. Das Glycerin wird zunächst durch Chlorwasserstoff oder ein anderes Chlorür in Dichlorhydrin verwandelt:

$CH_2,OH,CH,OH,CH_2,OH + 2\,ClH = CH_2,OH,CHCl,CH_2Cl + 2\,H_2O$

Durch Einwirkung von Kalihydrat auf dieses bildet sich Epichlorhydrin:

$$CH_2,OH,CHCl,CH_2Cl + KaHO = \left.\begin{matrix}CH_2\\CH\end{matrix}\right\}O,CH_2Cl + KaCl + H_2O$$

Das heisst Aethylenoxyd, in welchem 1 At. Wasserstoff durch CH_2Cl substituirt ist. Darauf wirkt nun Unterchlorigsäurehydrat indem sich dessen Bestandtheile zu dem Epichlorhydrin addiren. Man weiss, dass ClOH wirken kann als Cl und OH, als ClH und O, als OCl und H und als O,Cl und H. In dem in Rede stehenden Falle wirkt es in der letzteren Art. Der Wasserstoff verbindet sich wieder mit dem Sauerstoffe und das Chlor mit CH zu Dichlorhydrin, ähnlich wie sich Cl und Wasserstoff mit Aethylenoxyd zu Chlorhydrin C_2H_5OCl verbindet; das Atom Sauerstoff tritt zur Hälfte an die Stelle des H in CH und die andere Hälfte verbindet sich mit dem ausgetretenen H; wir bekommen so CH_2,OH,C,OH,Cl,CH_2,Cl. Behandelt man dieses Chlorhydrin in der Weise, wie es Carius gethan hat, so bekommt man CH_2,OH, C,OH,OH,CH_2,OH, d. i. Propylphycit.

Versucht man nun weiter die Vorgänge bei der Einwirkung von Iodwasserstoff auf Glycerin zu erklären, so hat man zwei Fälle zu unterscheiden. Ist nämlich das Glycerin im Ueberschusse vorhanden, so treten als flüchtige Producte wesentlich Allyliodür und Propylen auf, ist dagegen der Iodwasserstoff im Ueberschusse, so erhält man hauptsächlich Pseudopropyliodür und Propylen. Die Bildung des letzteren lässt sich unter keinen Umständen ganz vermeiden.

Die Entstehung des Allyliodürs im ersteren Falle erfolgt unzweifelhaft dadurch, dass in dem Glycerin ein Hydroxyl durch Iod vertreten wird, und zwei andere weggenommen werden, nach der Gleichung: $C_3H_5(OH)_3 + 3HI = C_3H_5I + 3H_2O + I_2$. Die weitere Frage nach der Art, wie das Propylen entstehe, will der Verf. nur soweit berücksichtigen, als sie sich experimentell verfolgen lässt. Lässt man nämlich zu Allyliodür, welches auf dem Wasserbade erhitzt ist, allmälig wässrige Iodwasserstoffsäure zufliessen, so kann ein ganz regelmässiger Strom von Propylengas erzeugt werden. Wenn kein Gas mehr entweicht, so hat man im Rückstande nur Iod und Pseudopropyliodür und keine Spur mehr von Allyliodür.

Der Apparat war so eingerichtet, dass sein ganzer innerer Raum zuerst mit Kohlensäure gefüllt werden konnte. Nachdem dies geschehen war, wurde der Kolben mit dem Allyliodür erhitzt und wässrige Iodwaserstoffsäure von 1,8 spec. Gew. aus einer Kugelhahnbürette allmälig zufliessen gelassen. Das gesammelte, mit etwas Kohlensäure gemengte Propylen wurden durch jedesmal kleine Mengen stark abgekühltes Brom bis zur vollständigen Entfärbung hindurchgeleitet und so ein Bromür erhalten, das nach dem Waschen und Trocknen über Chlorcalcium bis auf den letzten Tropfen unter 755 M.-M. Druck bei 142°65 (corr.) überging. Die Analyse ergab 17,74 p. c. C, 3,11 p. c. H. Berechnet nach $C_3H_6Br_2$ 17,78 p. c. C, 2,97 p. c. H. Spec. Gew. bei $0^0 = 1{,}972$, bei $17^0 = 1{,}946$. Es ist damit also festgestellt, dass das Propylen, welches immer bei der Reaction von Iodwasserstoff gegen Glycerin auftritt, durch Einwirkung von Iodwasserstoff auf Allyliodür entstehen kann.

Der Verf. wendet sich nun zur Erklärung des zweiten Falles, wenn Iodwasserstoff im Ueberschusse auf Glycerin wirkt. In diesem Falle erhält man hauptsächlich Propylen und Pseudopropyliodür. Wie entsteht nun letzteres, geht es direct aus dem Glycerin hervor oder erst aus dem Allyliodür? der Verf. glaubt sich für die letztere Annahme entscheiden zu müssen, besonders mit aus dem Grunde, weil das direct aus dem Glycerin dargestellte Iodür identisch ist mit dem aus Allyliodür dargestellten, und weil sogar bei gewissen Verhältnissen der Agentien Allyliodür und Pseudopropyliodür neben einander auftreten. Man wird dadurch zu dem Gedanken geführt, dass auch bei scheinbar directer Erzeugung aus dem Glycerin das Pseudopropyliodür doch erst aus dem Allyliodür entstehe.

Um diese Art der Entstehung herbeizuführen scheinen dem Verf. nur zwei Processe möglich zu sein, deren jeder in zwei Stadien verlaufen könnte, nämlich:

	Erstes Stadium.	Zweites Stadium.
I.	$C_3H_5I + HI = C_3H_6 + I_2$	$C_3H_6 + HI = C_3H_7I$
II.	$C_3H_5I + HI = C_3H_6I_2$	$C_3H_6I_2 + HI = C_3H_7I + I_2$.

Die Möglichkeit des ersten Stadiums des mit I bezeichneten Processes hat der Verf. bereits, wie oben angegeben, durch den Versuch nachgewiesen. Wenn sich nun das zweite Stadium wirklich soll voll-

ziehen können, so muss das Propylen relativ leicht von Iodwasserstoff gebunden werden. Der Verf. stellte daher folgenden Versuch an.

Es wurde Propylen auf den Boden eines Gefässes geleitet, das vorher mit Propylen gefüllt, mit einer anderthalb Zoll hohen Schicht von bei 0° gesättigten Iodwasserstofflösung versehen und nach aussen luftdicht verschlossen war. Es fand sofort die Bildung von Oeltröpfchen statt und in zwei Stunden hatten sich bei gewöhnlicher Temperatur nahezu 50 Grm. Iodür gebildet, das alle Eigenschaften des Pseudopropyliodürs zeigte. Es siedete constant bei 89° unter 765,5 M.-M. Druck. Die Analyse ergab 21,08 p. c. C, 4,23 p. c. H. Berechnet nach C_3H_7I 21,17 p. c. C, 4,12 p. c. H Spec. Gew. bei 0° = 1,735, bei 17° = 1,711.

Auf oxalsaures Silber wirkte es unter starker Erwärmung und Gasentwickelung sehr heftig ein. Es wurde deshalb ein Gewichtstheil Iodür mit seinem doppelten Volumen Aether verdünnt auf $^5/_8$ Gewichtstheile in einem Kolben befindliches oxalsaures Silber gegossen. Der so beschickte Kolben wurde an das untere Ende eines Liebig'schen Kühlers angefügt und längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Das obere Ende des Kühlers war mit einem gut abgekühlten mit Baumwolle gefüllten U-förmigen Rohre verbunden, an welches sich ein Schiel'scher Gasometer anschloss. Es hatte sich eine gewisse Menge Gas entwickelt, das sich mit Brom zu einem in Wasser untersinkenden Oele verband. Der Verf. hat es nicht näher untersucht, es war aber offenbar nichts Anderes als Propylenbromür; denn in dem Rückstande im Kolben liess sich freie Oxalsäure nachweisen. Nachdem der Aether im Wasserbad abgezogen war, wurde aus dem Asbestbade weiter destillirt. Das Thermometer stieg allmälig bis auf 180° und dann rasch auf 190°, bei 191° war das Gefäss trocken. Die unter 180° übergegangene Fraction enthielt noch Aether, etwas unzersetztes Iodür und oxalsauren Pseudopropyläther. Weitaus die grösste Menge des letzteren war bei 190° (uncorr.) übergegangen, der Verf. hat denselben aber nicht näher untersucht, sondern brachte ihn mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit zusammen. Es schied sich reichlich Oxamid ab. Von diesem wurde abfiltrirt, das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und aus dem Wasserbade destillirt. Aus dem Destillate schied sich auf Zusatz von kohlensaurem Kali eine leichtere Schicht ab, die so oft mit neuen Portionen des genannten Salzes zusammengebracht wurde, bis sich dasselbe nicht mehr zusammenballte. Die so erhaltene Flüssigkeit siedete bei 80° und zeigte alle Eigenschaften des Pseudopropylalkoholhydrats, welches der Verf. früher aus dem direct vom Glycerin herstammenden Iodür C_3H_7I gewonnen hat. Bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure wurde Kohlensäure entwickelt und aus dem sauren Destillate liess sich, nachdem es mit kohlensaurem Natron gesättigt war, Aceton abdestilliren, wie der Verf. durch Analyse, Siedepunktsbestimmung und genaue Vergleichung der Eigenschaften bestätigt fand.

Die Essigsäure hat der Verf. nur durch den Geruch des mit Schwefelsäure und Weingeist gebildeten Essigäthers und durch eine

Silberbestimmung des schön krystallisirten Silbersalzes nachgewiesen. Vor allen Dingen geht aus diesen Beobachtungen hervor, dass der sogenannte additionelle Alkohol C_3H_8O d. i. das Propylenhydrat, identisch ist mit dem Acetonalkohol.

Der Verf. hat also nachgewiesen, dass aus Allyliodür durch Iodwasserstoff Propylen gebildet werden kann, und dass sich zu Propylen Iodwasserstoff addiren und Pseudopropyliodür erzeugen kann. Es blieb nun noch übrig auch den anderen oben mit II bezeichneten Process einer gleichen Prüfung zu unterwerfen. Zu diesem Zwecke wurde reines farbloses Allyliodür in einen Kolben mit eiförmigem Bauche gebracht, der luftdicht mit dem unterem Ende eines Liebig'schen Kühlers verbunden war, an dessen oberen Ende sich eine Waschflasche und an dieser wiederum ein Schiel'scher Gasometer befand. Der ganze Apparat wurde zuerst mit Kohlensäure gefüllt und dann durch eine luftdicht eingesetzte Glasröhre ein Strom von Iodwasserstoff in das Allyliodür eingeleitet. Jede Blase der Säure wurde absorbirt und das Iodür färbte sich unter Erwärmung sofort braun, während gleichzeitig in langen Zwischenräumen Gasblasen durch das Wasser der Waschflasche austraten und das Wasser im Gasometer verdrängten. Um die Mitwirkung der Wärme zu vermeiden, wurde der Kolben mit Allyliodür in Eiswasser gesetzt, aber trotzdem dauerte die langsame Gasentwickelung und die Iodausscheidung fort.

Als eine zur Untersuchung hinreichende Menge Gas gesammelt war, wurde die Reaction unterbrochen, die Flüssigkeit in dem Kolben wurde rasch unter Abkühlung von Iod gereinigt, sie lies sich aber nicht trocknen, da sie mit Chlorcalcium sich sofort wieder braun färbte. Der Verf. musste daher die Analyse aufgeben und begnügte sich mit einer spec. Gewichtsbestimmung der noch feuchten Flüssigkeit. Er fand das spec. Gew. bei $0^0 = 1{,}94$. Wenn man berücksichtigt, dass die Flüssigkeit noch feucht war und einen grossen Gehalt von Pseudopropyliodür hatte, dessen spec. Gew. bei $0^0 = 1{,}735$ ist, so muss man zugeben, dass ein Iodür von höherem spec. Gew. darin vorhanden war, wahrscheinlich $C_3H_6I_2$ (Allyliodür wiegt nach Linnemann bei 14^0 1,839).

Das in dem Gasometer gesammelte Gas lieferte ein Bromür, dessen Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung dem des Propylenbromürs entsprach.

Als die Flüssigkeit von 1,94 spec. Gew. der Destillation unterworfen werden sollte, fand schon bei geringer Erwärmung Iodausscheidung statt, und es entwickelte sich eine grosse Menge Propylen. Es destillirte dann, als das Wasser im Bade ins Kochen gekommen war, mit sehr wenig Allyliodür gemengtes Pseudopropyliodür über, und zuletzt blieben noch wenige Tropfen einer schweren Flüssigkeit, die nicht auf dem Wasserbade destillirte, zurück. Dieselbe war nach der Wegnahme des Iods durch schweflige Säure von kohliger Materie stark gefärbt und getrübt. Ihre Menge war trotzdem, dass 80 Grm. Allyliodür zu dem Versuche angewendet worden, zu gering, um näher untersucht zu werden. Dem Geruche nach war es Allyliodür.

Bei Berücksichtigungen dieser Erscheinungen, welche der Verf. bis zur Destillation der Flüssigkeit von 1,94 spec. Gew. beobachtete, könnte man den Schluss ziehen, dass die Reaction wesentlich nach dem oben mit II bezeichneten Schema von Statten gegangen sei, und dass sich nebenbei noch das erste Stadium des ersten Processes vollzogen habe. Zieht man aber auch die Erscheinungen, welche bei dem Versuche, die Flüssigkeit zu trocknen und bei dem gelinden Erwärmen derselben eintraten: Ausscheidung von Iod und Entwickelung von Propylen, in Betracht, so wird es sehr wahrscheinlich, dass nicht allein dem Pseudopropyliodür, sondern auch dem Propylen das Iodür $C_3H_6I_2$ vorausgeht, indem dieses unter allen Umständen als erstes Product der Einwirkung von Iodwasserstoff auf Allyliodür zu entstehen scheint. Die Bildung von Propylen daraus, wie sie beim Erwärmen erfolgte, scheint einfach so von Statten zu gehen, wie es die folgende Gleichung ausdrückt: $CH_3,CHI,CH_2I = CH_3,CH,CH_2 + I_2$.

Ob das Pseudopropyliodür nach der von A. W. Hofmann und Kekulé beobachteten Reaction: $C_3H_6I_2 + IH = C_3H_7I + I_2$ entsteht, oder ob, wie es nach den Beobachtungen des Verf. möglich ist, erst Propylen entsteht und dieses sich mit Iodwasserstoff verbindet, wird kaum mit Sicherheit zu ermitteln sein.

Was die von A. Wurtz beobachtete Bildung von Pseudopropyliodür aus Propylenglykol betrifft, so lässt sich dieselbe in ähnlicher Weise auffassen. Man kann sich im Hinblicke auf die von Simpson (*Centralbl. 1860. S. 22*) gemachten Erfahrungen über die Einwirkung von Iodwasserstoff auf Aethylenglykol ganz gut denken, dass durch Einwirkung dieser Säure auf Propylenglykol zuerst $C_3H_6I_2$ gebildet wird, das sich dann weiter wie oben verändert. Ob bei dieser Gelegenheit auch Propylen auftritt, ist nicht von Wurtz angegeben worden.

Wenn nun auch feststeht, dass das Glycerin bei der Behandlung mit Iodwasserstoff nicht Propylenglykol und Normalpropylalkohol liefert, so will der Verf. doch keineswegs die im Eingange ausgesprochene Meinung als unbedingt umgestossen betrachtet wissen. Lässt man, wie dies die meisten Chemiker thun, und wie es auch der Verf. sich vor der Hand zur Pflicht gemacht hat, die Annahme verschiedener Affinitätsgrössen bei den Affinivalenten des Kohlenstoffatomes bei Seite, so muss man zugeben, dass das Glycerin und ohne Zweifel auch der Propylenglykol mit demselben Rechte als hydroxylirter Normalpropylalkohol, wie als hydroxylirter Pseudopropylalkohol bezeichnet werden kann. Wenn das richtig ist, so wird es wohl gelingen, von dem Glycerin auch zu dem Normalpropylalkohol zu gelangen. (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 139. Hft. 2. S. 211 August 1866.*)

Ueber die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Teträthylammoniumiodür,

von Dr. R. Mohs.

Durch A. W. Hofmann's (*Ctrbl. 1850. S. 671 u. 1851. S. 772 fgd.*) Versuche wurden zuerst Verbindungen des Ammoniaks mit dem Aethyl dargestellt, er erhielt durch fortgesetzte Einwirkung von Iodäthyl auf Ammoniak vier neue Körper, von denen er den drei ersten Formeln gab, die vom Ammoniak abgeleitet waren, dem letzten eine Formel, die mit Zugrundelegung des Ammoniums als Substitutionstypus entstanden war: $\left.\begin{matrix}N(C_2H_5)_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$ = Teträthylammoniumoxydhydrat. Es war nun die Frage, ob hiermit die Reihe dieser Verbindungen beendet war, oder ob weitere Körper existirten, die noch ein Atom mehr enthielten, als die bisher bekannten. Hofmann verneinte das Letztere, als er bei einem Versuche, bei dem er Teträthylammoniumoxydhydrat und Iodäthyl zusammenbrachte, keine Einwirkung mehr beobachtete. Bei einer wichtigen Sache, wie die vorliegende, durfte aber ein Versuch zur Feststellung der Beobachtung nicht genügend erscheinen; der Verf. unterzog sich deshalb der Aufgabe, noch einmal zu prüfen, ob es nicht möglich sei, eine Verbindung der Base Teträthylammoniumoxyd mit noch einem Atom eines basischen Radicals, des Aethyls, herbeizuführen, oder mit anderen Worten, ob — je nach der Anschauungsweise — die Grenze für die Anlagerung der Atome des Aethylens an das Ammoniak, oder die Grenze der Substitution des Wasserstoffs durch das Aethyl mit dem Teträthylammoniumoxydhydrat gefunden sei, und es nicht möglich sei, das letzte in dem Teträthylammoniumoxydhydrat enthaltene Wasserstoffatom noch durch ein Aethyl zu ersetzen.

Der Verf. wählte zu Educten für die etwaige Darstellung eines Teträthylammoniumäthyloxyds (nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix}N(C_2H_5)_4\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2$) Natriumalkoholat und Teträthylammoniumiodür. Die Reaction konnte nach folgender Gleichung verlaufen:

$$(C_2H_4)_4\Big\}NH_3\Big\{HI + C_2H_4\Big\}\begin{matrix}HO\\NaO\end{matrix} = (C_2H_4)_5\Big\}NH_3\Big\{\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix} + NaI.$$

Die Darstellung des Teträthylammoniumiodürs geschah nach der von Hofmann (*Centralbl. 1851. S. 772*) angegebenen Methode; Natriumalkoholat wurde wie gewöhnlich aus absolutem Alkohol dargestellt.

Beide Körper wurden zur Einwirkung mit einander gemischt. Bei gewöhnlicher Temperatur sowie beim Erhitzen des Gemisches konnte keine Einwirkung bemerkt werden. Selbst bei einem Versuche, bei dem Natrium zu einer Lösung des Teträthylammoniumiodürs in absolutem Alkohol gesetzt wurde, fand eine Einwirkung der Körper nicht statt. Es schied sich in dem Maasse, als die Bildung des Natriumalkoholates vorschritt, das Teträthylammoniumiodür aus der Lösung wieder aus.

Der Verf. erhitzte nun beide in ziemlich äquivalenten Verhältnissen in einer starken zugeschmolzenen Glasröhre vier Tage lang bis zu einer Temperatur von 140°. Es bildete sich dabei eine leicht bewegliche Flüssigkeit neben kleinen quadratischen und grossen blättrigen Krystallen, indem die Masse eine gelbliche Färbung annahm. Als die Spitze der Röhre in eine Gasflamme gehalten wurde, blähte sie sich auf, und unter heftigem Knall entwich ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas. In der Röhre war der Geruch von Aminbasen vorhanden, Lackmuspapier wurde gebläut. Die Flüssigkeit, welche von den Krystallen abgegossen wurde, hatte den Geruch des Alkohols, sie gab mit Essigsäure und concentrirter Schwefelsäure den des Essigäthers. Als zu derselben Aether gesetzt wurde, fiel ein geringer krystallinischer Niederschlag zu Boden, der sich bei der Analyse als Iodnatrium, vermischt mit wenig kohlensaurem Natron, erwies. Er hatte alkalische Reaction, löste sich leicht in Wasser, gab mit Stärkekleister und Salpetersäure die dunkelblaue Färbung, und entwickelte mit Schwefelsäure wenig Kohlensäure. Im Röhrchen erhitzt schmolz er ohne Schwärzung zu einer klaren Flüssigkeit.

Die in der Röhre rückständigen Krystalle wurden mit Aether ausgekocht, wobei sich ein Theil von ihnen löste; gleichzeitig nahm der Aether den Geruch nach Aminbasen an. Als dieser Auszug destillirt wurde, blieb eine gelbe Flüssigkeit zurück, und ein leichtes Destillat von stark ammoniakalischem Geruche ging über. Dies letztere wurde mit wässriger Salzsäure in geringem Ueberschusse geschüttelt, die untere der zwei sich bildenden Schichten zu der zurückgebliebenen Flüssigkeit gehoben, und diese ganze Menge mit Salzsäure gesättigt. Danach wurde sie durch Schütteln mit Aether von dem gelben Farbstoffe fast ganz befreit, auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der trockne Rückstand wieder in Wasser gelöst, reines Platinchlorid in genügender Menge zugesetzt und zur Krystallisation eingedampft. Es schieden sich rothe Krystalle in Form von rhombischen Tafeln aus. Eine damit ausgeführte Platinbestimmung zeigte, dass sie die Zusammensetzung des Triäthylamin-Platinchlorids: $(C_2H_4)_3\}NH_3\}HCl + PtCl_2$ besassen.

	gef.	ber.
Pt =	31,80	32,12.

Die in Aether unlöslich zurückgebliebenen Krystalle erwiesen sich bei der Untersuchung als Iodnatrium. Sie zogen an der Luft Feuchtigkeit an, zeigten die Iodreaction mit Stärkemehl in ausgezeichneter Weise, färbten die Gasflamme intensiv gelb, schmolzen im Röhrchen unter nur sehr geringer Schwärzung an den Rändern zu einer klaren Flüssigkeit, und verwandelten sich an der Luft, mit Kohle geglüht, unter Abscheidung von Iod in kohlensaures Natron.

Die Producte, welche demnach bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Teträthylammoniumiodür entstehen, sind also: Leuchtgas, Alkohol, Triäthylamin und Iodnatrium.

Die Reaction war demgemäss anders verlaufen, als es nach der oben gegebenen Gleichung vorausgesetzt wurde. Der wirkliche Vor-

gang bei derselben lässt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

$$(C_2H_4)_4\Big\}NH_3\Big\}HI + C_2H_4\Big\}\begin{matrix}HO\\NaO\end{matrix} = (C_2H_4)_3\Big\}NH_3 + C_2H_4$$
$$+ C_2H_4\Big\}\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix} + NaI.$$

Die Darstellung eines Teträthylammoniumäthyloxyds ist also auf diesem Wege nicht möglich. Das Teträthylammoniumoxyd kann sich, wie es scheint, nicht weiter mit Wasserstoffbasen vereinigen, oder, typisch ausgedrückt, der noch unvertretene Wasserstoff scheint nicht durch basische Radicale vertreten werden zu können.

Diese Untersuchungen sind auf Veranlassung von GEUTHER und mit dessen gütigem Rathe ausgeführt worden. (*Jenaische Zeitschrift Bd. 3. S. 22.*)

Kleine Mittheilungen.

Ueber den Allyl-Aethyläther, von OPPENHEIM. Dieser Aether, der sich nach MORKOWNIKOFF *(Centralbl. 1866. S. 319)* mit zwei Atomen Brom verbindet, verhält sich gegen nascirenden Wasserstoff und gegen Iodwasserstoff auf eine eigenthümliche Weise. Von Natriumamalgam wurde derselbe weder in Berührung mit Wasser, noch in alkoholischer Lösung angegriffen und blieb 15 Tage lang unverändert. Eine concentrirte Iodwasserstofflösung erhitzt sich mit dem Aether und verwandelt ihn in Iodallyl, Iodmethyl und Wasser:

$$\begin{matrix}C_3H_5\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}O + 2HI = C_3H_5I + C_2H_5I + H_2O$$

(Bull. de la Soc. Chim. Juillet 1866. p. 6.)

Notiz über Quecksilberäthyl, von E. T. CHAPMAN. Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Bromäthyl bei Gegenwart von Essigäther (vergl. *Centrlbl. 1864. S. 198)* kann man leicht Quecksilberäthyl erhalten. Es ist dies, wie der Verf. meint, das erste Beispiel, dass eine Metallverbindung eines Alkoholradicals aus einer anderen Substanz als aus einem Iodid entstehen kann. Lässt man Zink auf Bromäthyl einwirken, so bildet sich Bromzink, und es entwickelt sich Gas. Zinkäthyl konnte der Verf. indess nicht erhalten. Die Gegenwart von Quecksilber beschleunigt diese Reaction.

Natrium zersetzt die alkoholischen Lösungen sowohl des Quecksilberäthyls als Methyls, indem Quecksilber frei wird. Das Natrium schwimmt zuerst auf der Lösung, amalgamirt sich aber sehr bald, sinkt zu Boden, indem es viel Gas entwickelt und schliesslich bleibt ein Quecksilberkügelchen zurück. *(Journ. of the Chem. Soc. 2 Ser. Vol. IV. p. 150. May 1866.)*

Ueber die Einwirkung löslicher Salze auf den Thierorganismus, von ELSENS. Auf Grund der nachfolgenden Versuche spricht der Verf. den Satz aus, dass zwei Salze, die ohne augenscheinliche gegenseitige Einwirkung sind, und die einzeln ohne Schaden gegeben werden können, giftig wirken, wenn man sie gleichzeitig zusammen giebt. Die beiden Salze, mit denen der Verfasser arbeitete, waren chlorsaures Kali und Iodkalium. Die Lösung beider Salze in äquivalenten Verhältnissen zeigt unter keinen Umständen durch Wärme oder Druck eine Veränderung. Es bildet sich kein iodsaures Salz. Erhitzt man aber beide Salze in trockenem Zustande, so tritt bei dem Schmelzpunkte eine heftige Zersetzung ein, der Sauerstoff tritt an das Iod und bildet Iodsäure. Fügt man zu der Lösung von Iodkalium und chlorsaurem Kali eine gewisse Quantität einer Mineralsäure, so wird Iod in Freiheit gesetzt und die Lösung verhält sich dann gegen Schwefelwasserstoff wie Iodsäure. Verwirft man schliesslich ein Gemenge beider in Rede stehender Salze der Elek-

trolyse, so entwickelt sich vom possitivem Pole Wasserstoff, und die Lösung scheint dann Iodsäure zu enthalten.

Der Verf. gab nun einer Hündin einen Monat lang jeden Tag 7 Grm. chlorsaures Kali ein, ohne schädliche Einflüsse wahrnehmen zu können. Ebensowenig war dies der Fall, als das Thier einen Monat lang jeden Tag 5 Grm. Iodkalium erhielt. Giebt man jedoch einem Hunde 7 Grm. eines Gemenges von chlorsaurem Kali und Iodkalium in äquivalenten Verhältnissen, so wird das Thier krank und stirbt nach 25—28 Tagen, wobei sein Gewicht bedeutend abnimmt. Diese Versuche wurden oft mit demselben Resultate wiederholt Manchmal trat der Tod schon nach 5 Tagen ein.

Bei der Section erkannte der Verf. besonders an der Leber und den Eingeweiden Symptome, die den Vergiftungssymptomen durch iodsaures Kali ähnelten. Letzteres Salz tödtet einen Hund, der 5—6 Kilogramm wiegt, schon in der Gabe von 1—2 Grm. per Tag nach einigen Tagen. Das Gemenge beider Salze kann natürlich nicht so heftig wirken. In dem Harne fand sich unverändertes chlorsaures Kali und Iodkalium. Man sieht hieraus, dass der Organismus Reactionen mit Leichtigkeit vollbringen kann, die im Laboratorium nur mit Hülfe höherer Temperatur, starker Säure oder durch Elektrolyse hervorgebracht werden können. *(Bull. de la Soc. Chim. Juillet 1866. p. 6.)*

Ueber ein neues Reactionsmittel auf Alkalimetalle, von Debray. Man weiss, dass die Phosphomolybdänsäure ein sehr scharfes Erkennungsmittel für Ammoniak und die natürlichen organischen Basen ist. Man stellt dieses Reagens dar, indem man gelbes phosphomolybdänsaures Ammoniak mit kohlensaurem Natron behandelt, um ein Phosphomolybdänsäure-Salz von Natron zu erhalten, das man schliesslich in verdünnter Salpetersäure auflöst.

Der Verf. stellt die Lösung der Phosphomolybdänsäure dar, indem er das gelbe Ammoniaksalz in Königswasser kocht, um das Ammoniak zu zerstören. Man erhält so eine saure Lösung, aus der man durch Verdampfen die Säure in krystallisirtem Zustande erhalten kann. Eine solche Lösung fällt, wie die des phosphomolybdänsauren Natrons, Ammoniak und die natürlichen Alkalien. Die Phosphomolybdänsäure, nach einem oder dem anderen Verfahren dargestellt, fällt in saurer Lösung Kali, Cäsium, Rubidium und Thalliumoxyd. Natron, Lithion und die anderen metallischen Oxyde geben unter diesen Umständen keine unlöslichen Salze.

Die Lösungen von Anilin, Aethylamin und der durch Aethylen substituirten Ammoniake von Wurtz werden ebenfalls gefällt, nicht aber die Lösung von Aethylenoxyd. Es scheint also, dass nur die in ihrer Constitution dem Ammoniak ähnlichen organischen Basen von dieser Säure gefällt werden.

Alle diese Niederschläge sind gelb. Da sie sehr unlöslich sind und nur wenig Alkali enthalten, so bietet die Phosphomolybdänsäure ein Mittel dar, die Gegenwart alkalischer Basen, selbst in sehr kleinen Quantitäten, in Lösung zu entdecken. Man erkennt z. B. mit Leichtigkeit noch $^1/_{500}$ Kali in einer Lösung.

Die Constitution der Phosphomolybdänsäure und ihrer Salze ist wegen der geringen Menge Phosphorsäure, welche darin enthalten ist, die dennoch aber die Molybdänsäure so sehr verwandeln kann, sehr merkwürdig. Diese Verbindungen scheinen ein Analogon nur in der Silicowolframsäure und deren Salzen von Marignac zu finden. *(Bull. de la Soc. Chim. Juin 186.6 p. 404.)*

Der sogen. Wiener Meerschaum besteht aus 100 Gew.-Th. concentrirten 25grädigen Wasserglases, 60 Gew.-Th. kohlensaurer Magnesia und 80 Gew.-Th. pulverisirter ächter Meerschaumabfälle, oder weisser reiner Thonerde. Diese Bestandtheile werden im reinsten Zustande zur höchsten Feinheit zerrieben oder gemahlen. Nachdem die vermischte Masse durch feine Seiden- oder Haarsiebe getrieben wurde, wird sie mit einer genügenden Menge Wassers etwa 10 Minuten in Sud erhalten und dann sogleich in Formen gegossen, welche das Wasser ablaufen lassen. *(Polytechn. Journ. 179. S. 167.)*

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1—2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 56. Neue Folge. 11. Jahrg. 24. October 1866.

Inhalt. Untersuchungen über die Oxysäuren der aromatischen Reihe, von Carl Gräbe. — Ueber die Einwirkung von Hitze auf Aethylen und Aethylenwasserstoff, von Berthelot. — Ueber einige Zersetzungen des Chloräthyls, von Lothar Meyer. — Ueber Indiumgewinnung, von Cl. Winkler. — Ueber eine durch Legirung gewisser Metalle erzeugte Temperaturerniedrigung, von Phipson. — Verhalten des Anisols gegen Iodwasserstoff, von Carl Gräbe. — Ueber die Darstellung von Cyanchloriden, von Armand Gautier. — Der Hydropyrogenofen und seine Anwendung zum Zugutemachen der Kupfererze. — Litterarische Neuigkeiten.

Untersuchungen über die Oxysäuren der aromatischen Reihe,

von Carl Gräbe.

1. *Methylsalicylsäure.* Seitdem man entdeckt hatte, dass das Gaultheriaöl mit Kalihydrat eine Verbindung eingehen könne sind verschiedene Ansichten über die Natur desselben ausgesprochen worden, von denen die von Kolbe und Lautemann jetzt die allein zulässige ist, nach der das Gaultheriaöl Salicylsäuremethyläther $C_6H_4\begin{cases}HO\\CO_2CH_3\end{cases}$ ist. In Bezug auf die mit Kali entstehende Verbindung nahmen Kolbe und Lautemann, um die Möglichkeit der Vereinigung eines Aethers mit einer Base zu erklären, die Annahme einer molecularen Umlagerung zu Hülfe. Die entstehende Verbindung betrachteten sie als das Kaliumsalz der Methylsalicylsäure, welche sich aus dem Gaultheriaöl dadurch bilde, dass das Methyl seinem Platz wechsle. Da aus der genannten Verbindung durch Salzsäure nicht Methylsalicylsäure, sondern wieder Gaultheriaöl ausgeschieden wird, so glaubten sie, dass hierbei die umgekehrte Umlagerung, wie oben, stattfinde, dass die Methylsalicylsäure frei nicht bestehen könne, sondern sich in das isomere salicylsaure Methyl verwandle. Indess, da Saytzeff (*Centralbl. 1864 S. 1*) nachgewiesen hat, dass die Anissäure als Methoxyparabenzoësäure aufzufassen sei, ist die obige Hypothese nicht mehr haltbar und die Annahme, dass die aus Gaultheriaöl und Kalihydrat entstehende Verbindung methylsalicylsaures Kalium sei, ist gleichfalls nicht mehr zulässig, da

man mit Recht erwarten darf, dass die Methylsalicylsäure eine der Anissäure in ihrem Verhalten ähnliche, beständige Säure sein würde.

Das s. g. gaultheriasaure Kalium konnte demnach nichts Anderes als Kaliumsalicylsäuremethyläther $C_6H_4\begin{cases}KaO\\CO_2\end{cases}CH_3$ sein. In einer vorläufigen Notiz (*Centralbl. 1865. S. 1025*) hat der Verf. schon mitgetheilt, dass es ihm gelungen ist, die Richtigkeit dieser Betrachtungsweise durch den Versuch zu bestätigen.

Durch Einwirkung von Iodmethyl und Iodäthyl auf Kaliumsalicylsäuremethyläther lässt sich das Kalium durch Methyl und durch Aethyl ersetzen, und es entstehen die Cahours'schen Aether.

$C_6H_4\begin{cases}CH_3O\\CO_2CH_3\end{cases}$ Methylsalicylsaures Methyl

$C_6H_4\begin{cases}C_2H_5O\\CO_2CH_3\end{cases}$ Aethylsalicylsaures Methyl

Durch Kochen mit Natronlauge und nachheriges Fällen mit Salzsäure erhält man aus dem ersten der beiden Aether die Methylsalicylsäure $C_6H_4\begin{cases}CH_3O\\CO_2H\end{cases}$, aus dem zweiten die Aethylsalicylsäure $C_6H_4\begin{cases}C_2H_5O;\\CO_2H\end{cases}$ hierdurch ist unzweifelhaft bewiesen, dass im gaultheriasauren Kalium der Wasserstoff des Hydroxyls durch Kalium vertreten ist.

Dass das kaliumsalicylsaure Methyl schon durch Kalihydrat gebildet wird, während die analoge Milchsäureverbindung nur durch Kalium entsteht, stimmt mit der Eigenschaft des Phenols, durch Kalihydrat in Kaliumphenylat überzugehen, und dem Verhalten der Alkohole der Fettreihe, in denen nur durch die Metalle selbst die Subsitution des Wasserstoffs bewirkt wird, überein.

Die Methylsalicylsäure kann man auch als Methoxysalylsäure bezeichnen, da man sie als eine Benzoësäure ansehen kann, in der ein der Salicylsäurereihe entsprechender Wasserstoff durch Methoxyl CH_3O ersetzt ist.

Zur Darstellung des Methylsalicylsäuremethyläthers braucht man nicht das kaliumsalicylsaure Methyl für sich darzustellen. Man erhitzt vielmehr gleich 1 Thl. Gaultheriaöl, $^1/_2$ Thl. KaOHO, welches vorher in Alkohol gelöst wurde, und $1^1/_2$—2 Thln. Iodmethyl zusammen einige Stunden auf 100—120° in zugeschmolzenen Röhren. Der flüssige Inhalt der Röhre wird von dem ausgeschiedenen Iodkalium abgegossen, das überschüssige Iodmethyl durch Abdestilliren wieder gewonnen und dann der Aether durch Kochen mit Natronlauge zersetzt. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich je nach der Temperatur die Methylsalicylsäure fest oder flüssig aus, und kann von etwa beigemengter Salicylsäure durch zweimaliges Umkrystallisiren gereinigt werden, was an der Eisenchloridreaction zu erkennen ist. Von grösseren Beimengungen lässt sie sich leicht durch Digeriren mit Kalkmilch, am besten während einiger Stunden auf dem Wasserbade, befreien. Die Salicylsäure scheidet sich als calciumsalicylsaures Calcium aus, während methylsalicylsaures Calcium in Lösung geht.

Die Methylsalicylsäure scheidet sich aus Wasser in grossen, aber

selten gut ausgebildeten Tafeln aus, die kein Krystallwasser enthalten. In deutlich ausgebildeten Säulen erhält man sie bei langsamem Verdunsten einer alkoholischen Lösung. Sie ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Kaltes Wasser nimmt wenig davon auf. 1 Thl. der Säure bedarf bei 20° 200 Thle. Wasser, in kochendem ist sie weit löslicher. Sie schmilzt bei 98°5, unter Wasser schon bei 72°, und lässt sich nicht unzersetzt destilliren, da sie über 200° in Anisol und Kohlensäure zerfällt. Ihre Lösung reagirt deutlich sauer, und treibt Kohlensäure aus ihren Salzen aus. Sie wird durch Eisenchlorid nicht violet gefärbt. Die Analyse ergab die Formel $C_8H_8O_3$ (gef. 62,97—62,88 C, 5,35—5,27 H; ber. 63,15 C, 5,26 H.)

Salze der Methylsalicylsäure. Die Salze der Alkalien sind in Wasser sehr leicht löslich und nur schwer gut krystallisirt zu erhalten.

Das *methylsalicylsaure Calcium* $(C_8H_7O_3)_2Ca + 2H_2O$ (gef. 11,94 Ca, bei 140° getrocknet 9,30 H_2O; ber. 11,63 Ca, 9,52 H_2O) scheidet sich mit kohlensaurem Calcium dargestellt beim Erkalten der heissgesättigten Lösung in ziemlich grossen Nadeln aus, die in kochendem Wasser leicht, in kaltem viel weniger löslich sind. — Das *Bariumsalz* $(C_8H_7O_3)_2Ba$ (gef. 31,21, ber. 31,39 Ba,) ebenso wie das vorige Salz dargestellt, ist in Wasser sehr leicht löslich, und bildet mikroskopische Nadeln. Es verlor bei 100° nichts an Gewicht. — Das *Silbersalz* $C_8H_7AgO_3$ fällt auf Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer Lösung von methylsalicylsaurem Ammonium als weisser Niederschlag. Aus Wasser umkrystallisirt scheidet es sich in kleinen sehr schön stern- oder blumenkohlartig gruppirten Nadeln aus. In kaltem Wasser wenig, in heissem reichlicher löslich. (Gef. 41,87, ber. 41,70 Ag.) — Das *Bleisalz* $(C_8H_7O_3)_2Pb + H_2O$, wie das Silbersalz mittels essigsauren Bleis erhalten. Es bildet nach dem Umkrystallisiren aus Wasser schön prismatische Krystalle. Kaltes Wasser löst wenig, heisses etwas mehr. (Gef. 40,41—40,20 Pb, 3,47 H_2O; berechnet 40,66 Pb, 3,41 H_2O, bei 110° getrocknet.)

Leitet man in die alkoholische Lösung der Methylsalicylsäure Salzsäuregas, so bildet sich *methylsalicylsaures Aethyl* $C_6H_4\begin{cases}CH_3O\\COC_2H_5O\end{cases}$. Siedepunkt 260° corrigirt unter 750 Mm. Druck. (Gef. 66,38 C 6,75 H; ber. 66,67 C, 6,67 H.) Beim Behandeln des Aethers mit Iodwasserstoff wird zuerst und mit grösserer Leichtigkeit das im Carboxyl befindliche Aethyl und dann erst das Methyl herausgenommen.

Verhalten der Oxybenzoësäure gegen Iod- und Chlorwasserstoff. Kolbe und Lautemann haben gefunden, dass Salicylsäure sich durch Iodwasserstoff nicht in Benzoësäure überführen lässt, während in neuster Zeit Crum-Brown aus der Mandelsäure Alphatoluylsäure erhielt. Der Verf. hat nun, um weiteres Material über das Verhalten der Oxysäuren der aromatischen Reihe gegen Iodwasserstoff zu erhalten, Oxybenzoësäure, Paraoxybenzoësäure und Carbohydrochinonsäure mit Iodwasserstoff behandelt und hat gefunden, dass die genannten Säuren sich wie die Salicylsäure verhalten, und auf diesem Weg keine Benzoësäure bilden. Berücksichtigt man nun ferner, dass Iodwasserstoff und

Phenol kein Iodbenzol oder Benzol geben, dass aus Benzylalkohol aber Benzyljodür entsteht, so ergiebt sich, dass das Hydroxyl, welches einen Wasserstoff des Benzols substituirt, nicht bei der Einwirkung von Iodwasserstoff durch Iod ersetzt wird, dass aber an Stelle dieses Radicals leicht Iod tritt, wenn es sich in einer den Charakter der Fettkörper tragenden Seitenkette der aromatischen Verbindungen befindet. Das Hydroxyl verhält sich demnach dem Chlor ganz analog, in der Benzolgruppe ist es viel fester gebunden, viel schwieriger gegen andere Radicale oder Elemente auszutauschen, als in den Verbindungen der Fettkörper. Auch durch Chlorwasserstoff wird, im Gegensatze zu den Oxysäuren der Fettreihe, das Hydroxyl in den Oxybenzoësäuren nicht gegen Chlor ausgetauscht, wie dies nach Kekulé bei der Milchsäure der Fall ist.

Dagegen üben Iod- und Chlorwasserstoff eine eigenthümliche Einwirkung auf dieselben aus. Sie erleichtern das Zerfallen derselben in Kohlensäure und Phenol resp. Oxyphenol, bewirken, dass die Spaltung in diese beiden Bestandtheile bei niedrigerer Temperatur stattfindet, als beim Erhitzen dieser Säuren für sich allein oder mit Wasser. Auch verdünnte Schwefelsäure bewirkt mit derselben Leichtigkeit die Abspaltung von Kohlensäure.

Salicylsäure. Beim Erhitzen derselben für sich oder mit Wasser beginnt erst zwischen 220—230° ein langsames Zerfallen, erwärmt man dieselbe aber mit concentrirter wässriger Iodwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. engl. Schwefelsäure auf 3 Thl. Wasser), so beginnt die Spaltung schon bei 140—150°. Diese Spaltung geht um so schneller von Statten, je grösser die mit eingeschlossene Säuremenge ist. Setzt man die Erwärmung so lange fort, bis beim Oeffnen keine Kohlensäure mehr entweicht, so erhält man fast die theoretische Menge reines Phenol, das durch Destillation, obgleich es nicht ganz wasserfrei übergeht, sogleich krystallisirt erhalten werden kann. Die Angabe, dass Spuren von Wasser den Schmelzpunkt unter 0° herunterdrücken ist daher nur für ein nicht ganz reines Phenol richtig. Das so aus Salicylsäure dargestellte reine Phenol riecht weniger intensiv und unangenehm als das aus Theer dargestellte. Sein Siedepunkt liegt bei 183° corr. bei 751,3 Mm. Barometerstand, der Schmelzpunkt ist bei 37°,5. Das spec. Gew. betrug bei 38° 1,0667. Die Abweichungen dieser Zahlen von den gewöhnlichen rühren jedenfalls daher, dass die letzteren an einem von Cressol nicht ganz freien Phenol beobachtet wurden.

Bei dem Zerfallen der Salicylsäure bei Gegenwart wässriger Säuren entsteht noch spurenweise ein Körper, der in seinem Verhalten mit dem von Schmitt und Kolbe entdeckten rothen Farbstoff aus Phenol übereinstimmt. Seine Quantität war indess eine für die Untersuchung zu geringe.

Paraoxybenzoësäure zerfällt unter denselben Umständen noch etwas früher wie die Salicylsäure bei 135—140°. Das erhaltene Phenol ist mit dem aus Salicylsäure identisch.

Die *Oxybenzoësäure* zerfällt für sich oder mit Säuren erhitzt erst bei sehr hoher Temperatur.

Die *Carbohydrochinonsäure* zerfällt für sich erhitzt bei Temperaturen, die über 200° liegen, in Brenzcatechin und Hydrochinon; dieselben Producte treten auch beim Erwärmen mit Mineralsäuren auf, doch wird dabei Brenzcatechin in überwiegender Menge gebildet. Ob bei gewissen Temperaturen sich nur letzteres bildet, hat der Verf. noch nicht entschieden. Mit concentrirter Salzsäure erwärmt beginnt die Carbohydrochinonsäure bei 150° sich zu zersetzen.

Ueber Anissäure. Nachdem es dem Verf. gelungen war, aus der Salicylsäure die Methylsalicylsäure zu erhalten, so war zu erwarten, dass sich die Anissäure, die bisher noch nicht künstlich aus einer anderen aromatischen Säure erhalten worden ist, aus der Paraoxybenzoësäure auf dieselbe Weise bilden würde.

Der Verf. wählte als Ausgangspunkt den *Paraoxybenzoësäure-Aethyläther* $C_6H_4\begin{cases}H\Theta\\CO_2C_2H_5,\end{cases}$ der durch Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung der Säure erhalten wurde. Nach dem Ausfällen mit Wasser, Waschen mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium und Trocknen der erhaltenen festen Verbindung über Schwefelsäure ging dieselbe bei 297—298° über und erstarrte in der Vorlage zu einer farblosen Krystallmasse. Der Schmelzpunkt lag bei 112,5°. Die Analyse ergab 65,23 C, 6,20 H, nach obiger Formel berechnen sich 65,06 C, 6,03 H. Der Aether riecht nur schwach ätherisch, ist in Aether und Alkohol leicht, in Wasser wenig löslich. Mit concentrirter Natronlauge versetzt erhält man *natriumparaoxybenzoësaures Aethyl* $C_6H_4\begin{cases}Na\Theta\\CO_2,C_2H_5.\end{cases}$ Dieselbe Verbindung entsteht auch durch Eintragen von Natrium in die ätherische Lösung des Paraoxybenzoësäureäthers; sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Salzsäure scheidet aus der wässrigen Lösung paraoxybenzoësaures Aethyl ab, während Chlornatrium gebildet wird. Durch Kochen der wässrigen Lösung bildet sich Alkohol und paraoxybenzoësaures Natrium:

$$C_6H_4\begin{cases}Na\Theta\\CO_2,C_2H_5\end{cases} + H_2\Theta = C_6H_4\begin{cases}H\Theta\\CO_2Na\end{cases} + C_2H_6\Theta$$

Durch Erhitzen der trockenen Verbindung mit Iodmethyl und Alkohol (als Lösungsmittel) in zugeschmolzenen Röhren während einiger Stunden auf 110—120° entsteht Anissäureäther:

$$C_6H_4\begin{cases}Na\Theta\\CO_2,C_2H_5\end{cases} + CH_3I = C_6H_4\begin{cases}CH_3\Theta\\CO_2,C_2H_5\end{cases} + NaI.$$

Aus letzterem erhielt der Verf. nach dem Kochen mit Natronlauge, auf Zusatz von Salzsäure zu der alkalischen Lösung die Anissäure in etwas gelblich gefärbten Krystallen. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wurde sie in den charakteristischen langen farblosen Nadeln erhalten, die bei 173—174° schmolzen. Die Analyse ergab 63,24 C, 5,51 H; $C_8H_8O_3$ verlangt 63,15 C, 5,26 H.

Erhitzt man Anissäure mit der doppelten Menge concentrirter Salzsäure auf 120—130°, so bildet sich Paraoxybenzoësäure

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3O\\CO_2H\end{cases} + HCl = C_6H_4\begin{cases}HO\\CO_2H\end{cases} + CH_3Cl,$$

was bereits früher SAYTZEFF (vergl. *Centralbl. 1864. S. 1*) für die Iodwasserstoffsäure gefunden hat. *(Ann. d. Ch. u. Pharm. Bd. 139. Hft. 2. S. 134. August 1866.)*

Ueber die Einwirkung von Hitze auf Aethylen und Aethylenwasserstoff,

von BERTHELOT.

Bereits vor einiger Zeit (*Centralbl. 1866*) ist mitgetheilt worden, dass sich Aethylen mit Wasserstoff zu Aethylenwasserstoff C_4H_6 vereinigt. Erhitzt man gleiche Volumina beider Gase in einer gekrümmten Glasglocke aus böhmischem Glas bis zum Weichwerden des Glases ungefähr 1 Stunde lang, so verschwinden 51 p. c. des Aethylens und 51 p. c. des Wasserstoffs und es bilden sich 51 p. c. Aethylenwasserstoff, so dass alle drei Bestandtheile zu ungefähr gleichen Volumen in dem Gemenge enthalten sind. Daneben bilden sich noch in Folge secundärer Reactionen Spuren von Acetylen und theerartigen Producten.

Die Methode, nach welcher der Verf. dieses Resultat festgestellt hat, ist folgende: Nachdem die Abwesenheit des Acetylens constatirt war, wurde die Absorption durch Brom gemessen (Aethylen). Die Vergleichung der eudiometrischen Analysen vor und nach dieser Absorption ergab den scharfen Beweis, dass das absorbirte Gas wirklich Aethylen war. Das nicht absorbirte Gas konnte entweder aus einem Gemenge von Wasserstoff mit Aethylenwasserstoff zu ungefähr gleichen Volumen, oder aus Sumpfgas mit etwas Wasserstoff bestehen. Um zwischen beiden Hypothesen zu entscheiden, ist die eudiometrische Analyse ungenügend, man löst aber die Aufgabe leicht auf nachfolgende Weise: Man schüttelt das Gasgemenge mit der Hälfte seines Volumens absoluten Alkohols, der vorher durch Kochen von aufgelösten Gasen befreit worden ist. Wenn der Kohlenwasserstoff reines Sumpfgas ist, so wird der Alkohol höchstens die Hälfte seines Volumens davon aufnehmen, ist er aber Aethylenwasserstoff, so wird die Menge, die in Lösung geht, viel beträchtlicher sein, selbst wenn das Gas mit seinem eigenen Volumen Wasserstoff gemengt ist. Dieses Verhalten giebt schon einen werthvollen Fingerzeig. Man entfernt dann das Gas von dem Lösungsmittel, und bringt Letzteres zum Kochen, wobei der Kohlenwasserstoff sich entwickelt, vermischt mit etwas Wasserstoff und Alkoholdämpfen. Letztere entfernt man mit Hülfe eines Tropfens Schwefelsäure und unterwirft dann das Gas der eudiometrischen Analyse. Die Resultate müssen sich entweder denen des Sumpfgases oder des Aethylenwasserstoffes nähern. Wie schon mitgetheilt fand bei dem in Rede stehenden Fall das Letztere statt.

Zur Controlle schüttelt man das Gasgemenge ein zweites Mal mit seinem Volumen Alkohol, und analysirt den Gasrückstand. Derselbe

bestand aus Wasserstoff, der noch eine geringe Menge eines Kohlenwasserstoffs $C_{2n}H_{2n+2}$ enthielt. Die absolute Abwesenheit von Sumpfgas lässt sich nicht mit voller Sicherheit beweisen, doch zeigte die Wirkung des Lösungsmittels, dass das Gas, mit dem der Verf. operirte, der Hauptsache nach aus Aethylenwasserstoff vermengt mit Wasserstoff bestand.

Freier Wasserstoff wirkt also direct auf Kohlenwasserstoffe. Indess fällt der unvollständige Charakter der Reaction auf, da unter den beschriebenen Verhältnissen nur die Hälfte des Aethylens mit der Hälfte des Wasserstoffs in die Reaction eintritt, so dass in dem analysirten Gemenge Aethylen, Aethylenwasserstoff und Wasserstoff sich zu ungefähr gleichen Volumen vorfanden. Diese Volumenverhältnisse stehen mit den Thatsachen und der Theorie in Uebereinstimmung, welche Bunsen bei seinen Untersuchungen über die Verbrennung verbrennbarer Gasgemenge durch eine ungenügende Menge Sauerstoff constatirt hat.

Eine der Ursachen dieses Verhaltens liegt darin, dass Aethylenwasserstoff sich bei dieser Temperatur wieder umgekehrt in Aethylen und Wasserstoff spaltet. Ersteres wurde in einer gekrümmten Glasglocke wie oben beschrieben erhitzt. Nach Verlauf einer Stunde hatte sich das Volumen vermehrt und 21 p. c. Aethylen waren entstanden, gleichzeitig mit Spuren von Acethylen und theerigen Producten. Beachtet man letztere secundäre Producte nicht weiter, so sieht man, dass sich zwischen Aethylen, Wasserstoff und Aethylenwasserstoff bei beginnender Rothglühhitze ein Gleichgewichtszustand herstellt, welcher von ihren relativen Mengen abhängt und welcher den Dissociations-Erscheinungen vergleichbar ist.

Um diesen Gleichgewichtszustand zu zerstören müsste man eins der Producte in dem Maasse wie es entsteht zu entfernen suchen. Der Verf. erhitzte daher Aethylenwasserstoff mit einem geschmolzenen Gemenge von Bleioxyd und Kupferoxyd, in der Hoffnung, dadurch den Wasserstoff eher als den Kohlenwasserstoff zu verbrennen. Diese Erwartung hat sich erfüllt, denn nach $^1/_4$ Stunde war eine beträchtliche Menge Aethylenwasserstoff verschwunden, und es hatte sich Aethylen gebildet. Doch ist diese Reaction nicht so glatt, weil sich gleichzeitig Kohlensäure bildet, deren Volumen ungefähr $^1/_3$ des Volumens des Aethylens gleich ist.

So sieht man denn, dass bei einer Temperatur von 600—700° das Aethylen und mit ihm wahrscheinlich sehr viele organische Verbindungen unter dem Einflusse einer gewissen Zeit activ werden und sich direct mit Wasserstoff verbinden. Aber die Producte besitzen nicht eine hinreichende Stabilität, um längere Zeit dem zerstörenden Einfluss der Temperatur zu widerstehen, und dadurch bilden sich neue condensirtere wasserstoffärmere Producte, so dass die Reaction eine sehr complicirte werden kann.

Das Acetylen kann gleichfalls Wasserstoff aufnehmen. Erhitzt man in einer gekrümmten Glocke Acetylen vermischt mit seinem Volumen Wasserstoff, so verschwindet Wasserstoff und es bildet sich Aethylen, neben etwas Aethylenwasserstoff. Bei diesem Versuche besteht

die Hauptschwierigkeit darin, die relativen Verhältnisse zwischen Acetylen und Aethylen zu bestimmen. Man macht zu diesem Zwecke zuerst einen Vorversuch, das heisst, man setzt zu dem Gasgemisch vorsichtig und in kleinen Portionen ammoniakalisches Kupferchlorür, durch welches Acetylen absorbirt wird. Von Zeit zu Zeit führt man das Gas in ein anderes Gefäss über und prüft von Neuem, bis mit dem erwähnten Reactionsmittel kein Niederschlag mehr entsteht. Die bei diesem Versuche gemachten Erfahrungen benutzt man nun bei einem folgenden Versuche, um die zur Absorption hinreichende Menge ammoniakalisches Kupferchlorür bis auf einen ganz geringen Ueberschuss zusetzen zu können. Der Gasrückstand besteht aus Aethylen, das man durch Brom absorbiren lässt, man muss aber noch eine kleine Correction anbringen, weil etwas Aethylen mit in Lösung gegangen ist. Diese Correction entspricht sehr nahe derjenigen, welche man für die Löslichkeit des Aethylens in reinem Wasser anbringen müsste, weil das Kupfersalz nicht in Anschlag gebracht werden darf, da es sofort durch Acetylen gefällt wird. Sie ist ferner um so geringer je weniger das analysirte Gas Aethylen einschliesst, weil die Wirkung des Lösungsmittels der Menge jedes Gases proportional ist, in welcher dieses in dem Gemische enthalten ist. Berücksichtigt man diese Umstände, so ist die Correction, die man wegen der Löslichkeit des Aethylens in dem Lösungsmittel anzubringen hat, eine sehr geringe, und auf alle Fälle ist diese Methode sicherer, als wenn man das Gasgemenge vor und nach der Absorption durch Brom eudiometrisch analysiren, und auf die Zusammensetzung des absorbirten Gases aus Aethylen und Acetylen aus der Vergleichung beider Resultate schliessen wollte.

Das Gasgemenge, welches durch Einwirkung der Wärme auf 100 Volumen Wasserstoff und 100 Volumen Acetylen entsteht, ist wie folgt zusammengesetzt.

Acetylen	48
Aethylen	12
Wasserstoff mit Spuren von Aethylenwasserstoff	94

Das Volumen des erzeugten Aethylens ist hiernach viel kleiner als das des verschwundenen Acetylens (52), dagegen viel grösser als das des verschwundenen Wasserstoffs (6). Diese Thatsachen lassen nur die Bildung des Aethylens durch die Verbindung von Acetylen und Wasserstoff als möglich zu. $C_4H_2 + H_2 = C_4H_4$ ist also die ideale Gleichung, in Wirklichkeit treten noch zwei andere Reactionen auf. Einestheils wandelt sich der grösste Theil des Acetylens direct in polymere Kohlenwasserstoffe um, anderntheils zersetzt sich das Acetylen, oder die davon derivirenden Kohlenwasserstoffe in Kohlenstoff und Wasserstoff, und hieraus erklärt sich, warum das Volumen des erzeugten Aethylens geringer ist, als das des verschwundenen Acetylens und warum das Volumen des verschwundenen Wasserstoffs geringer ist, als dasjenige, welches sich mit dem Acetylen zu Aethylen verbunden hat.

Das Aethylen selbst zersetzt sich in Acetylen, Aethylenwasser-

stoff und geringe Mengen theerartiger Producte vergl. *Centralbl. 1866 S. 578*).

Der Verf. hat sich mit besonderer Sorgfalt der Einwirkung der Wärme auf Aethylenwasserstoff und Aethylen zugewandt, weil diese Kohlenwasserstoffe sehr stabil sind und eine einfache Zusammensetzung besitzen, so dass man nicht zu complicirte Reactionen erhält. Dieselben Erscheinungen treten aber sicherlich bei einer Menge anderer Reactionen auf, die jedoch zu complicirt sind, um ein genaues Studium zu gestatten. Der Verf. hat z. B. die Einwirkung der Wärme auf Amylenwasserstoff $C_{10}H_{12}$ und Amylen $C_{10}H_{10}$ in reinem Zustande oder gemengt mit Wasserstoff untersucht. Der Amylenwasserstoff ergab ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen aus der Aethylenreihe $C_{2n}H_{2n}$ und aus der Formenreihe $C_{2n}H_{2n+2}$ neben Wasserstoff. Das Amylen rein oder mit Wasserstoff gemengt gab zwei ganz ähnliche Gruppen von Kohlenwasserstoffen. Unter diesen Gasen fand sich: 1. Kohlenwasserstoffe leicht von Brom und Schwefelsäure absorbirbar von der Formel $C_{2n}H_{2n}$, aber von höherem Atomgewichte als das Aethylen (C_6H_6 und $C_{10}H_{10}$); 2. Aethylen, schwierig durch Schwefelsäure leicht durch Brom absorbirbar; 3. Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n+2}$, sehr löslich in Alkohol ($C_{10}H_{12}$, C_8H_{10} etc.); 4. Kohlenwasserstoffe, weniger in diesem Mittel löslich (C_4H_6, C_2H_4.)

Diese Thatsachen, die an einfachen Verbindungen von bestimmter Zusammensetzung beobachtet wurden, erklären die Bildung homologer Kohlenwasserstoffe bei der trockenen Destillation (*Bull. de la Soc. Chim. Juin 1866. p. 405.*)

Ueber einige Zersetzungen des Chloräthyls,

von Lothar Meyer.

Verbindungen, welche ausser einem einzigen Atom Kohlenstoff nur einwerthige Elemente enthalten, können keine Isomerie zeigen, es sei denn, dass die vier Affinitäten eines und desselben Kohlenstoffatoms unter sich nicht gleichwerthig wären, eine Annahme, welche für jetzt nicht gerechtfertigt erscheint. Verbindungen aber, welche je zwei Atome Kohlenstoff mit einwerthigen Elementen bilden, zeigen schon zahlreiche Fälle von Isomerie, da jedes neu hinzutretende Atom entweder mit dem einen oder anderen Kohlenstoffatom sich verbinden kann. Die Anzahl der möglichen Isomerien lässt sich mit Hülfe der Combinationsrechnung leicht bestimmen. Sie ist um so grösser, je mehr verschiedene chemische Elemente in die Verbindung treten.

Zwei mit einander verbundene Atome Kohlenstoff brauchen zur Sättigung ihrer übrigen Affinitäten sechs einwerthige Atome. Sind diese sechs Atome unter sich gleich, so kommt keine Isomerie vor, sind sie von zweierlei Art, so kann es nur je zwei und nicht mehr isomere Verbindungen einer und derselben procentischen Zusammensetzung geben. Mit der Verschiedenheit der in die Verbindung ein-

tretenden chemischen Atome wächst die Zahl der möglichen Isomerien. Wären alle sechs einwerthigen Atome von einander verschieden, so würden sogar je zehn mit einander isomere Verbindungen vorkommen können.

Reichen die einwerthigen Atome nicht aus, um alle disponiblen Affinitäten der Kohlenstoffatome zu sättigen, enthält also eine Verbindung von zwei Atomen Kohlenstoff weniger als sechs einwerthige Atome in dem Molekül, so ergiebt sich die Zahl der möglichen Isomerien verschieden, je nachdem man annimmt, die übrig bleibenden Affinitäten seien ungesättigt, oder sie seien durch mehrfache Vereinigung der C-Atome unter einander gesättigt. Bei ersterer Annahme wird die Zahl der Isomerien gerade so gross, als wären die ungesättigten Affinitäten durch von den übrigen verschiedene unter sich gleiche einwerthige Atome gesättigt. So z. B. sind von der Zusammensetzung $C_2H_2Cl_2$ mit zwei ungesättigten Affinitäten gerade so viel isomere Combinationen möglich, wie von der Zusammensetzung $C_2H_2ClBr_2$, nämlich vier. Vermeidet man dagegen die Annahme ungesättigter Verbindungen, und nimmt man mehrfache gegenseitige Sättigung der beiden C-Atome an, so sind weniger isomere Verbindungen möglich, in dem angeführten Beispiel nur zwei.

Die Annahme ungesättigter Verbindungen scheint wenig Anklang zu finden, und man hat ihr meistens die Annahme der mehrfachen Verbindung der C-Atome vorgezogen, wie bei der aromatischen Reihe, bei welcher die durch mehrfache Sättigung vereinigte Gruppe von sechs Atomen Kohlenstoff meist sehr beständig und schwierig zu zersetzen ist. Es scheint danach die Vereinigung dieser Art fester zu sein als die gewöhnliche durch je eine Affinität des Atoms. Auch die verhältnissmässig grosse Indifferenz und geringe Neigung zu chemischer Verbindung, welche der isolirte Kohlenstoff in allen seinen Modificationen bei niederer Temperatur zeigt, scheint darauf zu beruhen, dass in ihm alle Atome ihre Affinitäten gegenseitig sättigen. Dem gegenüber bleibt es jedoch schwierig, in Körpern, welche so leicht, wie z. B. das Aethylen und seine Homologen, Verbindungen eingehen, eine mehrfache Vereinigung der C-Atome anzunehmen. Viel besser scheint hier die Annahme ungesättigter Affinitäten sich anzupassen, eine Annahme, die abgesehen davon, dass sie keine philosophischen Schwierigkeiten darbietet, für gewisse Verbindungen (NO, CO, Quecksilber und Cadmiumdämpfe vielleicht auch Calomel) ganz unvermeidlich ist. Sie ist ausserdem nothwendig zur Erklärung der zwei verschiedenen Substanzen, C_2H_3Cl, deren eine Regnault aus Elayl, die andere Harnitz-Harnitzky aus Phosgen und Aldehyd erhielten.

Ohne die Annahme ungesättigter Affinitäten würde die Constitution beider Verbindungen sich identisch ergeben, nämlich HHCCHCl, mit jener Annahme hat man dagegen drei mögliche Fälle: .HHCCHCl, ..HCCHHCl..ClCCHHH, wo die einwerthigen Atome neben das C-Atom gesetzt sind, durch das sie gebunden werden, und die ungesättigten Affinitäten durch Punkte angedeutet werden.

Von den drei verschiedenen Formeln dürfte die erste einer noch

nicht dargestellten Substanz, dem eigentlichen einfach gechlorten Aethylen, die zweite der von Regnault und die dritte der von Harnitzky dargestellten zukommen.

Kann nach dem Mitgetheilten das Vorkommen ungesättigter Affinitäten nicht bezweifelt werden, so fragt es sich bei der Untersuchung der Isomerien der Aethylenreihe zunächst, ob und welche ungesättigte Affinitäten in dieser Gruppe vorkommen. Theoretisch erscheint die Existenz eines mit dem Elayl isomeren Körpers möglich, welcher das isolirte, bis jetzt nur in Verbindungen bekannte Radical Aethyliden sein würde. Man hätte: . HHCCHH . (Aethylen) und .. HCCHHH (Aethyliden).

Da bei der Zersetzung des holländischen Oeles durch alkoholisches Kali nicht die beiden mit dem Elayl verbundenen Chloratome, sondern nur eines derselben zusammen mit einem Atom Wasserstoff austritt, so scheint die eine der durch die Zersetzung frei gewordenen Affinitäten eine andere zu sein als die im Aethylen ungesättigte, und es liegt die Vermuthung nahe, dass dem durch alkoholisches Kali erzeugten Product die Constitution .. HCCHHCl und nicht . HHCCHCl . zukomme. Analog würde durch Entziehung von HCl aus dem Chloraethyl, der mit dem Aethylen isomere Kohlenwasserstof .. HCCHHH zu erhalten sein.

Nun haben Dumas und Stas, als sie Chloräthyl dampfförmig über mässig erhitzten Kalikalk leiteten, unter Abgabe von Salzsäure ein sehr reines Aethylen erhalten, das durch Chlor unter Bildung von holländischem Oel vollständig verschwand. Da der Verf. vermuthete, dass nicht letzteres, sondern das ihm isomere einfach gechlorte Chloräthyl entstehen möchte, so hat er den Versuch von Dumas und Stas wiederholt, dabei aber ein ganz anderes Resultat erhalten, obwohl er die Bedingungen des Versuchs vielfach veränderte.

Um ohne Abscheidung von Kohle ein chlorfreies Gas zu erhalten, bringt man den wasserfreien feinkönigen Kalikalk in eine Glasröhre, umgiebt diese in einer Rinne ringsum mit Eisenfeile und erhitzt über dem Desaga'schen Verbrennungsofen, dessen Flamme stets mehrere Zoll von der Rinne entfernt bleibt, sehr vorsichtig und langsam, während man getrocknetes Chloräthyl darüber hinwegleitet. Aber das entwickelte Gas war nicht Aethylen, es wurde nur zu sehr geringem Theil von Chlor, Brom oder rauchender Schwefelsäure condensirt. Nach der Behandlung mit einem dieser Agentien brannte es mit kaum sichtbarer bläulicher Flamme. Die Verbrennungsproducte trübten Barytwasser. Das nicht mit jenen Stoffen behandelte Gas verminderte sein Volumen durch kaustisches Kali kaum, durch pyrogallussaures Kali gar nicht, ebensowenig durch successive Behandlung mit saurer Lösung von Kupferchlorür und Kalihydrat. In ammoniakalischer Lösung von Silbernitrat oder Kupferchlorür erzeugte es keine Fällung. Es enthielt also höchstens Spuren von Kohlensäure, keinen beigemengten Sauerstoff, kein Kohlenoxyd und kein Acetylen.

Die Analyse des Gases zeigte, dass dasselbe aus Wasserstoff und einem Mitglied der Grubengasreihe, wahrscheinlich Grubengas bestand.

Untersucht man den Inhalt des Kalikalkrohres, durch welches das Chloräthyl geleitet worden ist, so findet man das Alkali verwandelt in Chlorid, Carbonat und Acetat. Der Verfasser hat reichliche Quantitäten von Essigsäure daraus dargestellt und sich von ihrer Anwesenheit mit voller Sicherheit überzeugt.

Aus diesen Beobachtungen kann man schliessen, dass das Chloräthyl mit dem Alkali zunächst unter Wasserstoffentwicklung Chloralkali und Acetat bilde: $C_2H_5Cl + 2\,KaHO = C_2H_3O_2Ka + KCl + 2H_2$ und dass ein Theil des Acetats durch überschüssiges Alkali in der bekannten Weise zerlegt wird: $C_2H_3O_2Ka + KaHO = CH_4 + CKa_2O_3$.

Diese Reactionen sind vollkommen analog den von Dumas und Stas beim Chlormethyl beobachteten, wobei diese Chemiker Wasserstoff und ameisensaures Kali erhielten, welches sich bald weiter zersetzt und kohlensaures Salz hinterlässt.

Die Abweichung der Resultate des Verf.s von denen von Dumas und Stas ist um so auffallender, als diese Chemiker die Zersetzung des Chloräthyls durch Kalikalk als besonders glatte Reaction zur Darstellung von Aethylen empfehlen. Es ist dem Verf. trotz vielfacher Bemühungen nicht gelungen, den Grund dieser Abweichung zu ermitteln. Allerdings enthalten die aus Kalikalk und Chloräthyl erzeugten Gase neben Grubengas und Wasserstoff noch Bestandtheile, welche sowohl von rauchender Schwefelsäure als auch von Chlor oder Brom verdichtet werden, und mit letzteren beiden Stoffen angenehm riechende, dem holländischen Oele und seinen Homologen sehr ähnliche Flüssigkeiten bilden. Mit Chlor konnte keine Verbindung mit constanten Eigenschaften erzeugt werden, mit Brom aber bildete sich eine Verbindung von constanter Zusammensetzung, die mit Wasser gewaschen und mit metallischem Quecksilber oder wässrigem Kali von überschüssigem Brom befreit und getrocknet wurde. Der Verf. hat nicht so viel von diesem Stoffe dargestellt, wie zur Abscheidung einer Substanz von ganz constantem Siedepunkte nothwendig gewesen wäre, doch ging fast die ganze Menge der erhaltenen Flüssigkeit zwischen 129 und 133° über. In Kochsalz und Eis erstarrte die ganze Masse. Ein Theil schmolz sofort, nachdem die Substanz aus der Kältemischung genommen war, der fest gebliebene Theil, möglichst von dem flüssigen isolirt, schmolz zwischen + 5° und + 7°. Dies stimmt nahe überein mit den Eigenschaften des Bromäthylens. Auch eine Brombestimmung führte zu dem Resultate, dass die untersuchte Substanz reines Bromäthylen war. Es scheint hiernach, als ob die Zersetzungsproducte des Chloräthyls Elayl enthielten. Mit Rücksicht auf die bei der Gasanalyse erhaltenen Zahlen wurde indess dem Verf. dieser Schluss zweifelhaft, und es schien ihm eher möglich, dass die geringe Menge der erhaltenen Bromverbindung aus unzersetzt gebliebenem Chloräthyl entstanden sei. Um dies festzustellen, leitete der Verf. bei gewöhnlicher Temperatur Chloräthyl in Brom. Dasselbe wird reichlich aufgenommen. Behandelt man aber das Product mit verdünntem wässrigem Kali, so entweicht wieder fast alles Chloräthyl gasförmig, und es bleibt nur eine äusserst geringe Menge einer weniger flüchtigen Verbindung. Es wurde daher

Chloräthyl (4 Raumth.) mit Brom (3 Raumth.) und etwas Wasser in Röhren eingeschlossen, und bei gewöhnlicher Temperatur dem Lichte ausgesetzt. Erst nach 4 Monaten war die Farbe des Broms verschwunden. Die Röhren enthielten zwei Schichten. Die untere war eine concentrirte wässrige Lösung von Bromwasserstoff. Die obere begann bei 14° zu sieden, das Thermometer stieg langsam auf etwa 40°, bis wohin das Meiste übergegangen war. Dieser Theil bestand zum grössten Theil aus Chloräthyl. Der über 40° flüchtige Theil liess sich leicht trennen in zwei Flüssigkeiten, deren eine bei 82°, die andere bei 129—135° destillirte. Beide enthielten sehr viel Brom, die erstere wahrscheinlich auch Chlor. Die letztere scheint identisch zu sein mit der oben besprochenen Substanz. Da die Darstellung derselben sehr viel Zeit erfordert, so hat sich der Verf. grössere zur Untersuchung ausreichende Mengen noch nicht verschaffen können.

Es ist nach diesen Versuchen aber sehr wahrscheinlich, dass die aus den Zersetzungsproducten des Chloräthyls erhaltene geringe Menge Bromäthylen aus beigemischtem unzersetztem Chloräthyl entstand. Es würde demnach unter den Bedingungen, unter denen der Verf. arbeitete, aus dem Chloräthyl weder Aethylen entstehen, noch das mit demselben isomere isolirte Aethyliden. Das negative Resultat entscheidet indess noch nichts über die Möglichkeit der Existenz des letzteren. Immerhin kann es Bedingungen geben, unter welchen dasselbe gebildet wird, wenn auch die demselben beigelegte Constitution eine sehr stabile Gleichgewichtslage der Atome nicht zu repräsentiren scheint. Dies ergeben auch die von Tollens (*Centralbl. 1866 S. 266*) veröffentlichten Versuche, der statt des erwarteten Aethylidens ausgechlortem Chloräthyl und Natrium Aethylen erhielt. (*Ann. d. Ch. u. Pharm. Bd. 139. Hft. 3. S. 282. Septbr. 1866.*)

Ueber Indiumgewinnung,

von Cl. Winkler.

Die von Böttger (vergl. *Centralbl. 1866. S. 605*) angegebene Methode der Darstellung von Indium scheint nicht auf alle indiumhaltigen Materialien mit gleich gutem Erfolge anwendbar zu sein. Der Verf. versuchte das in Rede stehende Verfahren zur Darstellung von Indium aus Zink anzuwenden: 20 Pfd. Freiberger Zink wurden in verdünnter Schwefelsäure gelöst und in die erhaltene Zinkvitriollösung Zinkplatten gestellt. Nach 24 Stunden, währenddem häufig umgerührt worden war, fand sich in der filtrirten Lösung noch viel Indium, dasselbe war auch nach drei Tagen noch der Fall und selbst nach zweiwöchentlichem Stehen war die Ausfällung des Indiums nicht vollständig, wenn auch zum grössten Theile erfolgt. Erhitzt man dagegen das Ganze zum Sieden, so fand sich nach Verlauf einer Stunde keine Spur von Indium mehr im Filtrate, wenn man eine Probe desselben mit Ammoniak bis zur Wiederauflösung des ausgeschiedenen Zin-

versetzte und den verbliebenen geringen Niederschlag spectralanalytisch untersuchte.

Das in der Flüssigkeit suspendirte schwarze Metallpulver, aus Indium, Cadmium, Blei, Kupfer, Arsen, etc. bestehend, wurde nach Böttger's Vorschrift abfiltrirt und mit siedendem Wasser so lange ausgewaschen, bis Schwefelammonium keine Reaction mehr gab. Hierauf wurde es in eine Schale gespült und mit einer concentrirten Lösung von Oxalsäure eine halbe Stunde lang gekocht. Nach dem Verdünnen wurde der Rückstand durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt; das Filtrat zeigte tiefgelbe Farbe und enthielt neben Indium auch fast alles vorhanden gewesene Eisen, sowie etwas Cadmium, Zink und Blei. Thallium war nicht nachzuweisen. Beim Erkalten begann die Lösung sich zu trüben und einen weissen schleimigen Niederschlag abzuscheiden, der das meiste Indium, verunreinigt durch die genannten Metalle, enthielt. Die darüber stehende Lösung gab mit Ammoniak einen gelben Niederschlag, der sich allmälig dicht und körnig zusammensetzte und sich fest an die Gefässwände anlegte. In ihm fand sich hauptsächlich Eisen, sowie ein weiterer Theil Indium vor.

Der nach der ersten Aufkochung verbliebene Rückstand wurde nochmals mit heisser Oxalsäure behandelt, wobei nur sehr wenig Indium in Lösung ging. Hierauf wurde er, um ihn auf einen etwa noch darin verbliebenen Indiumgehalt zu prüfen, mit Salpetersäure oxydirt, das Blei durch Verdampfen mit Schwefelsäure abgeschieden, der Rückstand in Wasser aufgenommen und die erhaltene Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt; es ergab sich dabei, dass ein Viertel bis ein Drittel des überhaupt vorhanden gewesenen Indiums dem lösenden Angriff der Oxalsäure entgangen war.

Diese Erfahrungen des Verf. weichen von denen Böttger's etwas ab, in die der Verf. indess keine Zweifel setzen will, da es ja bekannt ist, dass ein und derselbe Verarbeitungsweg auf Rohmaterialien von verschiedenem Ursprunge angewandt, auch zu ganz abweichenden Ergebnissen führen kann. (*Journ. f. prakt. Chem. Bd. 98. Hft. 6. S. 344. 1866.*)

Ueber eine durch Legirung gewisser Metalle erzeugte Temperaturerniedrigung,

von Phipson.

Bei der Bereitung gewisser Amalgame und Legirungen findet, wie bekannt ist, öfters eine beträchtliche Erhöhung der Temperatur statt. Die Entstehung von Kälte unter diesen Umständen ist weniger bekannt. Döbereiner hat zuerst auf eine Temperaturerniedrigung aufmerksam gemacht, welche entsteht, wenn man eine Bleizinnlegirung mit einer Bleiwismuthlegirung vereinigt, und wenn man dieselben Metalle mit Quecksilber verbindet. Eine sehr merkwürdige Temperaturerniedrigung findet aber statt, wenn man 207 Grm. Blei, 118 Grm.

Zinn, 284 Grm. Wismuth und 1617 Grm. Quecksilber zusammen mischt. Die Lufttemperatur, bei welcher der Versuch vorgenommen wurde, war + 17° und das Thermometer ging sofort auf — 10° herunter. Selbst wenn die Verhältnisse nicht ganz genau wie angegeben angewendet werden, wird so viel Kälte erzeugt, dass die Feuchtigkeit der Atmosphäre sich an den Wandungen des Gefässes condensirt. Die Gegenwart von Blei scheint dem Verf. nicht wesentlich zu sein, dagegen die des Wismuths. Die Ursache der Erkältung liegt jedenfalls in dem plötzlichen Flüssigwerden eines so dichten Metalls wie Wismuth, welches unter diesen Umständen bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet. *(Bull. de la Soc. Chim. Avril 1866 p. 243.)*

Kleine Mittheilungen.

Verhalten des Anisols gegen Iodwasserstoff, von Carl Gräbe. Anisol wurde mit conc. Iodwasserstoffsäure einige Stunden auf 130—140° erhitzt. Die beiden Flüssigkeitsschichten, die wie vor dem Erhitzen, auch nach demselben in der Röhre vorhanden waren, bestanden aus einer unteren öligen und aus einer wässrigen oberen Schicht. Erstere, von Säure befreit, getrocknet und destillirt, liess zwischen 40—50° Iodmethyl, zwischen 180—185° Phenol übergehen. Aus Anisol und Iodwasserstoff entsteht also Iodmethyl und Phenol; $C_6H_5(CH_3O) + HI = C_6H_5(HO) + CH_3I$. Das Anisol reiht sich diesem Verhalten nach mehr den Methoxysäuren als den Aethern der Fettreihe an.

Der Einfluss der Carboxylgruppe auf die Leichtigkeit des Austausches des Methyls in den Methoxyverbindungen gegen Wasserstoff, der bei der Methylmilchsäure im Vergleich zu den Aethern der Fettreihe ein vollständig verschiedenes Verhalten bedingt, ist auch bei dem Anisol einerseits und der Methylsalicylsäure und Anissäure andererseits, nur weniger auffallend, zu bemerken. Am besten lässt sich bei Anwendung von Chlorwasserstoff erkennen, dass das Methyl im Anisol fester als in den beiden Methoxybenzoësäuren gebunden ist. Während Anissäure und Methylsalicylsäure beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 120—130° sich leicht in die entsprechenden Oxysäuren verwandeln, wird bei dieser Temperatur das Methyl noch nicht aus dem Anisol herausgenommen. Erst bei höherer Temperatur bewirkt Salzsäure die Bildung von Phenol und Chlormethyl. *(Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 139. Hft. 2. S. 149. August 1866.)*

Ueber die Darstellung von Cyanchloriden, von Armand Gautier. *Gasförmiges Chlorid.* Die von Serullas empfohlene Methode der Darstellung, Chlor und feuchtes Quecksilbercyanid, ist nicht sehr praktisch. Um ein Liter Chlor zu entfärben, braucht man 7,5 Grm. des pulverisirten Cyanids. Dabei bildet sich stets flüssiges und festes Chlorcyan mit, und man kann beinahe vermuthen, dass das sogenannte gasförmige Chlorid nichts weiter als der Dampf des gleichzeitig gebildeten flüssigen Chlorids ist, nachdem Salet gezeigt hat, dass die Dichte des letzteren der Formel CNCl entspricht.

Flüssiges Chlorid. In eine tubulirte Retorte mit abwärts geneigtem Halse, die gut abgekühlt ist, kommt 1 Thl. wasserfreie Blausäure und 5 Thle. Wasser. Der Hals der Retorte wird mit einem Liebig'schen Kühler verbunden und dann lässt man einen schnellen Chlorstrom hindurchgehen. Eine geringere Concentration verhindert die leichte Bildung und Abscheidung von CyCl, eine grössere ist deshalb sehr ungünstig, weil in diesem Falle die Wirkung des Chlors nach der Gleichung $CNH + 2H_2O + Cl_2 = CO_2 + NH_4Cl + HCl$ verläuft. Unter den angegebenen Verhältnissen verschwindet aber das Chlor ohne Gasentwickelung, und es erscheinen Tröpfchen, die sich am Boden der Retorte ansammeln. Man hört mit der Einleitung des Chlors auf, wenn die Flüssigkeit grün wird. Um die ölige Schicht gefahrlos zu reinigen und zu rectificiren, schliesst man den Tubulus der Retorte und setzt an den Hals ein mit einem Quetschhahne verschliessbares Kautschukrohr an. Dann dreht man die Retorte um, so dass die Flüssigkeiten in den Hals fallen, öffnet den Qu[illegible]d

lässt die untere Flüssigkeitsschicht in eine gleichfalls gut abgekühlte Retorte fallen. Hierzu setzt man abgekühltes Quecksilberoxyd in kleinen Portionen, destillirt, lässt die Dämpfe durch ein Chlorcalciumrohr gehen und sammelt das Destillat in einem gut abgekühlten Ballon.

Festes Chlorid. Man leitet in eine Auflösung von 1 Thl. Blausäure in ungefähr 4 Thln. wasserfreien Aether einen langsamen Chlorstrom ein, indem man abkühlt. An den Wänden des Glases bilden sich bald klebrige Tropfen, die sich nach einiger Zeit, selbst wenn die Flüssigkeit noch kein überschüssiges Chlor enthält, zu festem Chlorcyan vereinigen. Nach 24 Stunden der Ruhe hat man öfters eine prachtvolle Krystallisation von gut ausgebildeten Krystallen von wachsartiger Beschaffenheit.

Wenn die Lösung der Blausäure zu concentrirt, der Chlorstrom zu schnell ist, so erhält man eine teigige zerfliessliche Masse, die an der Luft viel Chlorwasserstoff entwickelt.

Der Schmelzpunkt des festen Chlorids ist 145°, der Erstarrungspunkt 139°.

(Bull. de la Soc. Chim. Juin 1866. p. 403.)

Der Hydropyrogenofen und seine Anwendung zum Zugutemachen der Kupfererze. Dieser Ofen besteht 1. aus einem Krummofen und einem Flammenofen; jener liegt über diesem, so dass beide nur einen einzigen Ofen bilden; 2. aus einer durch den Ofen selbst erhitzten Aeolipile oder einem Generator, welcher zwei oder mehrere Strahlen von Wasserdampf erzeugt, die auf die zu verhüttenden Erze wirken. Letztere fallen nach gehöriger Vorbereitung aus dem Krummofen in den Flammenofen herab. Es lässt sich auf diese Weise mittels eines einzigen Processes und sehr geringem Zeitaufwande direct Garkupfer darstellen, welches in den Handel gebracht werden kann, ohne raffinirt werden zu müssen. *(Armengaud's Génie ind. p. 158. April 1866. — Polytechn. Journ. Bd. 180. S. 360. Juni 1866.)*

Litterarische Neuigkeiten.

Böttger, Rudolph u. N. **Gräger,** Handwörterbuch der technischen Chemie für Fabrikanten, Gewerbtreibende, Künstler, Droguisten etc., herausgegeben. Weimar, 1867. Voigt. gr. 8. (VIII, 580 S.) $2^{3}/_{4}$ Thlr.

Cortes y Morales, Balbino, Tratado teórico y práctico de vinificacion, ó arte de hacer el vino. Nueva publicacion, aumentada y corregida. Madrid: imprenta de Cuesta, libreria de la Viuda é Hijos de Cuesta. 1866. 8. (274 S.) 14 Reales.

Desde, A., Die künstlichen Düngemittel als Grundlage der neuern intensiven Landwirthschaft. Jedem Landwirthe, der seine Felder vor der Verarmung der so nöthigen Mineralstoffe schützen und den höchsten Ertrag aus dem Ackerbau erzielen will, gewidmet. Weimar, 1867. Voigt. 8. (VI, 35 S.) 6 Gr.

Disertacion y análisis químico de las aguas súlfuro-salinas de la anteiglesia de Zaldua. Bilbao, impr. de la Viuda de Delmas. 1865. 4. (10 S.)

La disertacion está fechada en Ondarroa 5 de Junio 1846. Félix Pasaman. El análisis, en Madrid 14 el Diciembre de 1844. D. Antonio Moreno. D. Diego Genaro Lletget.

Nessler, J., Der Wein, seine Bestandtheile und seine Behandlung nebst Anhang über Düngung der Reben und über Untersuchungsmethoden der Weine. Untersuchungen und Versuche der landwirthschaftlichen Versuchsstation Karlsruhe ausgearbeitet. 2., unveränderte Auflage. Chemnitz, Focke. 1866. gr. 8. (IV, 110 S.) $^{1}/_{2}$ Thlr.

Rammelsberg, C. F., Grundriss der unorganischen Chemie gemäss den neueren Ansichten. Berlin, C. G. Lüderitz. 1867. gr. 8. (VI, 299 S.) 1 Thlr. 6 Gr.

Wagner, Rudolf, Regesten der Sodafabrikation. Eine technologisch-historische Skizze. Leipzig, O. Wigand. 1866. gr. 8. (IV, 69 S.) $^{1}/_{3}$ Thlr.

Walenn, W. H., Little experiments for little chemists. London: Allman. 1866. 12. 1 sh.

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrganges ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 57. Neue Folge. 11. Jahrg. 27. October 1866.

Inhalt. Ueber die Producte der Einwirkung wasserfreier Alkohole auf Dreifach-Chlorphosphor, von Nicolaus Menschutkin. — Ueber die Isomalsäure, von Hermann Kämmerer. — Ueber das Methyl- und Aethylxylol, von Th. Ernst und Rud. Fittig. — Notiz über die Einwirkung des Silberoxyds auf Dioxymethylen, von W. Heintz. — Darstellung von Alizarin in kleinem Maassstabe, von J. Wallace Young.

Ueber die Producte der Einwirkung wasserfreier Alkohole auf Dreifach-Chlorphosphor,

von Nicolaus Menschutkin.

Aethylphosphorigsäurechlorür. In einer Retorte, die gut abgekühlt ist, mischt man dreifach Chlorphosphor mit der äquivalenten Menge wasserfreien Alkohols, den man tropfenweise und unter häufigem Schütteln hinzusetzt. Die Reaction ist eine äusserst heftige, und Ströme von Chlorwasserstoff entweichen. Zuletzt erwärmt man die Retorte im Wasserbade, um die Salzsäure zu verjagen, und unterwirft hierauf die Flüssigkeit der Destillation, wobei die Gesammtmenge derselben zwischen 90° und 125° übergeht. Durch Fractioniren bekommt man einen flüssigen Körper, der ziemlich constant bei 117—118° siedet, dabei jedoch stets eine Zersetzung erleidet, indem sich Phosphor abscheidet und Salzsäure entweicht. Das so erhaltene Product ist Aethylphosphorigsäurechlorür $PC_2H_5OCl_2$ (gef. 21,87 P, 16,03 — 16,45 C, 3,53 — 3,48 H, 48,86 Cl; ber. 21,09 P, 16,32 C, 3,40 H, 48,29 Cl). Die Formel findet auch durch die Bestimmung der Dampfdichte ihre Bestätigung (gef. 5,339, ber. 5,093). Die Bestimmung ist wegen eines unbedeutenden Phosphorrückstandes etwas zu hoch ausgefallen.

Das Aethylphosphorigsäurechlorür ist eine wasserhelle, ziemlich stark lichtbrechende Flüssigkeit, die unter unbedeutender Zersetzr-- constant bei 117° siedet. Es ist schwerer als Wasser. Sein

Gew. bei 0° ist 1,316. Von Wasser wird es leicht zersetzt und raucht deshalb an der Luft. Sein Geruch ist dem des dreifach Chlorphosphors äusserst ähnlich.

Die Bildung des Körpers kann durch die Gleichung $PCl_3 + C_2H_6O = PC_2H_5OCl_2 + HCl$ ausgedrückt werden. In Wirklichkeit ist aber die Reaction nicht so einfach; ausser Salzsäure bildet sich auch Chloräthyl, und gegen Ende der Destillation wird unter Aufblähen der Masse beträchtlich viel Phosphor abgeschieden. Jedoch bekam der Verf. bei allen Operationen 40—50 p. c. der theoretischen Menge.

Wasser wirkt sehr heftig auf das Aethylphosphorigsäurechlorür unter Bildung von phosphoriger Säure. Auch durch sofortiges Neutralisiren der wässrigen Lösung mit Baryt, und nachheriges Eindampfen auf dem Wasserbade gelang es nicht, das Aethyl in der Verbindung zu halten.

Setzt man tropfenweise Brom zu dem Chlorür, so entsteht eine sehr heftige Reaction, das Brom verschwindet sofort, aber es bildet sich keine Spur Bromwasserstoffsäure. Nachdem man genau 2 Aeq. Brom zugesetzt hatte, verschwand bei weiterem Zusatze die Farbe des Broms nicht mehr. Durch Fractioniren trennt man die Flüssigkeit in eine bei 40—50° und eine bei 130—140° siedende Portion. Erstere sinkt in Wasser ohne Zersetzung unter, siedet constant bei 40°, brennt mit grün gesäumter Flamme und ist Bromäthyl.

Durch fractionirte Destillation der zweiten Portion erhielt der Verf. eine constant bei 135—137° siedende Verbindung, deren Analyse Zahlen ergab, die zur Formel des Phosphoroxychlorbromürs $POCl_2Br$ führten (gef. 15,76 P, 36,13 Cl, 40,09 Br; ber. 15,66 P, 35,85 Cl, 40,40 Br). Die Dampfdichtebestimmung ergab 7,52, während die theoretische 6,86 beträgt. Diese Differenz findet theils dadurch ihre Erklärung, dass ein fester Rückstand im Ballon blieb, theils auch dadurch, dass die Bestimmung der Capacität des Ballons ungenau wird, weil das Quecksilber auf die Verbindung einwirkt und als Chlor-Bromquecksilber im Ballon zurückbleibt.

Das Phosphoroxychlorbromür ist eine wasserhelle, sehr bald gelb werdende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 135—137° siedet, und viel schwerer als Wasser ist. Das spec. Gew. beträgt bei 0° 2,059. Vom Wasser wird es sofort, wenn auch nicht lebhaft, zu Phosphorsäure zersetzt.

Die Einwirkung von Brom auf Aethylphosphorigsäurechlorür geht sehr glatt nach folgender Gleichung von Statten: $PC_2H_5OCl_2 + Br_2 = C_2H_5Br + POCl_2Br$, so dass von beiden Producten theoretische Mengen erhalten werden.

Iod scheint auf das Aethylphosphorigsäurechlorür in gleicher Weise einzuwirken. Es wird Iodäthyl gebildet, aber es ist dem Verf. nicht gelungen, das entsprechende Phosphoroxychloriod zu erhalten.

Butylphosphorigsäurechlorür. Diese Verbindung wurde gelegentlich einer Darstellung von Butylchlorür (aus 2 Aeq. PCl_3 und 3 Aeq. Butylalkohol) erhalten. Aus der Portion des Rohproductes, welche

über 130° siedete, wurde die Verbindung von 154—156° Siedetemperatur abgeschieden. Da indess der angewandte Butylalkohol sehr viel Amylalkohol enthielt, so wurde auch die Amylverbindung gebildet, und dadurch das Fractioniren erschwert. Die Analyse zeigte, dass das Butylphosphorigsäurechlorür noch etwas von der Amylverbindung enthielt, aber die kleine Menge des Materials liess weiteres Fractioniren nicht zu. Die Analyse ergab: 27,99 C, 5,62 H, 40,62 Cl. Die Formel $PC_4H_9OCl_2$ fordert 27,42 C, 5,14 H, 40,57 Cl.

Das Butylphosphorigsäurechlorür ist eine wasserklare Flüssigkeit, die bei 154—156° siedet. Das spec. Gew. bei 0° ist 1,191. Sein Geruch ist dem des Dreifach-Chlorphosphors und Chlorbutyls sehr ähnlich. Von Wasser wird der Körper augenblicklich zersetzt in phosphorige Säure und Butylalkohol, den man sofort obenaufschwimmen sieht.

Amylphosphorigsäurechlorür Auch diese Verbindung ist bei der Darstellung des Chloramyls aus Dreifach-Chlorphosphor und Amylalkohol gewonnen. 400 Grm. Amylalkohol gaben etwa 180 Grm. Chloramyl und 40 Grm. Amylphosphorigsäurechlorür. Aus der über 150° siedenden Portion des Rohproductes wurde letzteres nach einigen Destillationen als eine constant bei 173° siedende Flüssigkeit abgeschieden. Die Formel ist $PC_5H_{11}OCl_2$ (gef. 31,16 C, 6,18 H, 37,76 Cl; ber. 31,74 C, 5,82 H, 37,56 Cl). Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die bei 173° siedet und fast ohne Rückstand destillirt. Sie ist schwerer als Wasser, hat bei 0° ein spec. Gew. von 1,109 und ihr Geruch erinnert an den des Dreifach-Chlorphophors und des Chloramyls. Auf Wasser wirkt das Amylphosphorigsäurechlorür ziemlich lebhaft unter Bildung von Amylalkohol ein. Bei nachherigem Erhitzen erfolgt vollständige Spaltung in phosphorige Säure und Amylalkohol. Mit Brom treten unter energischer Reaction Bromamyl und Phosphoroxychlorbromür auf.

Es gelang dem Verf. nicht, zwei Atome Chlor in Dreifach-Chlorphosphor durch Alkoholreste zu ersetzen. Wenn man 2 Aeq. Aethylalkohol mit 1 Aeq. Dreifach-Chlorphosphor zusammenbringt, so erhält man fast ausschliesslich Phosphorigsäureäther, der bei der Destillation grösstentheils zersetzt wird.

Die phosphorige Säure ist bis jetzt die einzige anorganische Säure, bei welcher man die Atomigkeit von der Basicität unterscheiden muss. In dieser Beziehung ist sie der Milchsäure ähnlich, wodurch die Vermuthung rege wird, dass beide gleichwerthige Wasserstoffatome enthalten möchten. Indess liessen die schon bekannten Thatsachen solche Beziehungen bezweifeln. Um sich hierüber Gewissheit zu verschaffen, hat der Verf. die folgenden Versuche angestellt.

Die Salze der phosphorigen Säure sind denen der mehratomigen Säuren vollkommen analog. Es existiren nur Salze mit einem und zwei Atomen Metall. Das dritte Wasserstoffatom lässt sich auf gewöhnliche Weise nicht durch Metalle vertreten, und es ist wegen der physikalischen Beschaffenheit dieser Salze nicht möglich, metallisches Kalium oder Natrium darauf einwirken zu lassen, indess zeigen die von Rayton

entdeckten $P(C_2H_5)_3O_3$ Aethyläther und $P(C_5H_{11})_3O_3$ Amyläther auf das Klarste, dass dies durch Metalle nicht vertretbare Wasserstoffatom durch Alkoholradical ersetzt werden kann. Ausser diesen neutralen Aethern kennt man noch die von WURTZ entdeckte neutrale Verbindung $P(C_5H_{11})_2HO_3$ und endlich noch die von RAILTON dargestellte einbasische diäthylphosphorige Säure $P(C_2H_5)_2HO_3$. Aus der Vergleichung dieser Verbindung muss man schliessen, dass die Wasserstoffatome der phosphorigen Säure wie die der Milchsäure einen verschiedenen Werth haben möchten. Indess stehen der Durchführung einer ganz scharfen Analogie doch einige Bedenken gegenüber. Während z. B. im Diäthyläther der Milchsäure die beiden Atome Aethyl ganz verschiedene Functionen haben, so dass das eine von ihnen leicht ausgeschieden wird und die resultirende Aethylomilchsäure kaum den Charakter der Aethersäuren an sich trägt, weil sie sich ungemein schwer in Alkohol und Säure spalten lässt, scheint im Gegentheile durchaus keine Verschiedenheit zwischen den einzelnen Aethylatomen des Phosphorigsäureäthers stattzufinden. Ganz regelmässige Reactionen führen uns durch die diäthylphosphorige und vermuthlich auch monäthylphosphorige Säure zur phosphorigen. Ferner sind die letzteren Aethersäuren leicht in Alkohol und phosphorige Säure spaltbar, und gleichen somit in dieser Beziehung den Aethersäuren der mehrbasischen Säuren.

Auch das Chlorür der phosphorigen Säure ist dem Chlorlactyl (Chlorpropionsäurechlorid) nicht ähnlich, da sich seine drei Chloratome gegen Reagentien vollkommen gleich verhalten. Dieselbe Verschiedenheit herrscht auch zwischen dem Chlorpropionsäureäther und dem Aethylphosphorigsäurechlorid, in welchem letzteren die Chloratome ebenfalls durch Wasserreste substituirbar sind. Es sind also diesen Reactionen zufolge der Dreifach-Chlorphosphor und das Aethylphosphorigsäurechlorür den Chloriden der mehrbasischen Säuren zur Seite zu stellen.

Wie der alkoholische Wasserstoff der Milchsäure kann auch der Wasserstoff der phosphorigen Säure durch Säureradicale substituirt werden, wie die Existenz der von dem Verf. kürzlich beschriebenen acetopyrophosphorigen Säure $P_2(C_2H_3O)H_3O_5$ (*Centralbl. 1865. S. 182*) beweist. Da ferner dieselbe Säure nicht dreibasisch (ihr neutrales Kalisalz ist $P_2(C_2H_3O)HKa_2O_5$), sondern zweibasisch ist, so muss sie von der zweibasischen pyrophosphorigen Säure $P_2H_4O_5$ abgeleitet werden und zeigt somit, dass das Acetyl den durch Metalle nicht vertretbaren Wasserstoff der phosphorigen Säure ersetzt, ein fernerer Beweis für die Nichtgleichheit der Wasserstoffatome in der phosphorigen Säure. — Die acetophosphorige Säure darzustellen ist dem Verf. trotz aller Bemühungen nicht gelungen.

Die für die Existenz des alkoholischen Wasserstoffs in der Milchsäure so wichtige Reaction mit Bromwasserstoff, wobei Brompropionsäure entsteht, giebt bei Anwendung der phosphorigen Säure kein Resultat.

Fasst man die Analogien und Verschiedenheiten beider Säuren zusammen, so ergiebt sich: In beiden sind nicht alle Wasserstoffatome

gleichwerthig. Das ungleichwerthige Wasserstoffatom kann in beiden Säuren durch Alkoholradicale, Säureradicale und vermuthlich auch durch Alkalimetalle ersetzt werden. Sobald aber diese Atome durch Elemente oder zusammengesetzte Gruppen ersetzt sind, sieht man bei den Derivaten der Milchsäure und der phosphorigen Säure bedeutende Unterschiede. Letztere sind, wie man gesehen hat, denen der mehrbasischen und nicht denen der mehratomigen Säuren ähnlich, woraus auf die mehr elektropositive (basische) Natur des durch Metalle nicht vertretbaren Wasserstoffs der phosphorigen Säure, verglichen mit dem Alkoholwasserstoffe der Milchsäure, geschlossen werden kann. In der phosphorigen Säure haben wir somit nicht den eigentlichen Alkoholwasserstoff, sondern einen Wasserstoff, der im Vergleiche mit diesem viel näher dem eigentlichen Metallwasserstoffe steht.

Diese Verschiedenheit des Wasserstoffs betrachtet der Verf. als das Resultat des ungleichen Einflusses des Kohlenstoffs und des Phosphors. Im Grubengase kann man z. B. den Wasserstoff nicht direct durch Metalle substituiren, dagegen verhältnissmässig leicht im Phosphorwasserstoffe, ein Beweis, dass der Phosphor dem Wasserstoffe einen viel basischeren Charakter verleiht. Auch die Chlorverbindungen beider Elemente sind vollkomen verschieden. Die Phosphorverbindungen sind durch Wasser unter Bildung entsprechender Säuren zersetzbar, was bei den Kohlenstoffverbindungen nie der Fall ist. — Auch aus Folgendem ersieht man die mehr acide Natur des Phosphors im Vergleiche mit dem Kohlenstoffe. Betrachtet man die grosse Anzahl organischer Säuren, so findet man nie, dass eine zweibasische Säure sich von der einbasischen durch ein Sauerstoffatom unterscheidet. Man sieht vielmehr, dass ein hinzutretendes Sauerstoffatom nur die Atomigkeit und nicht die Basicität erhöht und folglich den Wasserstoff nur in den alkoholholischen überführt. Ein Vergleich der Glykole und des Glycerins mit den einatomigen Alkoholen, der Homologen der Glykolsäure mit denen der Essigsäure, der Salicylsäure mit der Benzoësäure, lässt dieses Verhalten besonders deutlich hervortreten. Um diesen alkoholischen Wasserstoff in den Metallwasserstoff überzuführen, ist wiederum die Mitwirkung des Sauerstoffs nöthig und zwar muss hierbei der Sauerstoff zwei Atome Wasserstoff substituiren. Der Alkohol geht dadurch in Essigsäure, die Glykolsäure in Oxalsäure über etc. Ganz anders verhalten sich in dieser Beziehung die Phosphorverbindungen. Hier genügt schon ein einziges hinzutretendes Sauerstoffatom, um den Wasserstoff in den metallischen überzuführen, wie aus folgender Reihe deutlich hervorgeht:

Unterphosphorige Säure	PH_3O_2	einbasisch,
Phosphorige Säure	PH_3O_3	zweibasisch,
Phosphorsäure	PH_3O_4	dreibasisch.

(*Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 139. Hft. 3. S. 343. September 1866*).

Ueber die Isomalsäure,

von Hermann Kämmerer.

Vor einigen Jahren hatte der Verf. in dem Silberbade eines Photographen einen Niederschlag entdeckt, der das Silbersalz einer neuen Säure, der Isomalsäure, enthielt (vergl. *Centralbl. 1863. S. 1067*). Die Versuche über ihre Entstehung haben indess bis jetzt zu keinem bestimmten Resultate geführt. Es lag die Vermuthung nahe, die neue Säure möchte durch die oxydirende Einwirkung des salpetersauren Silbers aus einer derjenigen Substanzen entstehen, welche dem Silberbade zugesetzt zu werden pflegen. Als solche sind Bernsteinsäure, Weinsäure, Citronensäure und Milchzucker zu bezeichnen. In einer Probe der Mutterlauge, aus welcher sich nach einigen Monaten in einer verkorkten Flasche ein grosser, heller, wohlausgebildeter Krystall von isomalsaurem Silber ausgeschieden hatte, vermochte der Verf. von allen diesen Stoffen nur Milchzucker nachzuweisen neben freier Isomalsäure, Salpetersäure und salpetersaurem Silber, und zwar in folgenden Gewichtsverhältnissen: 3,8 p. c. $AgNO_3$, 1,3 p. c. Milchzucker (mittels Fehling'scher Probe bestimmt), 1,8 p. c. Isomalsäure (als Bleisalz gewogen), 93,1 p. c. Wasser mit wenig freier Salpetersäure. Ausserdem konnte sich der Verf. von der Abwesenheit der anderen genannten Substanzen überzeugen, und er vermuthete daher, die Isomalsäure werde durch die oxydirende Einwirkung von Salpetersäure und salpetersaurem Silber auf Milchzucker etwa nach der Gleichung $2C_6H_{12}O_6 + 3H_2O = 3C_4H_6O_5$ entstanden sein. Directe Versuche, bei denen die Verhältnisse, wie sie das Silberbad in Bezug anf Temperatur und Gehalt der Lösungen bietet, genau eingehalten wurden, erwiesen jedoch diese Annahme als eine irrige. Nachdem ferner der Verf. ermittelt hatte, die Photographen bedienten sich häufig statt des Milchzuckers des Honigs, stellte er auch mit Fruchtzucker, der aus Honig erhalten war, und später noch mit Traubenzucker analoge Versuche an, allein ebenfalls ohne Resultat. Endlich suchte der Verf. aus der Citronensäure unter denselben Bedingungen isomalsaures Silber darzustellen nach der Gleichung $2C_6H_8O_7 + H_2O = 3C_4H_6O_5$, erhielt aber nur citronensaures Silber. Letzteres glich jedoch im äusseren Ansehen dem isomalsauren Silber so auffallend, dass der Verf. zweifelhaft wurde, ob seine Säure nicht Citronensäure gewesen sei, eine Täuschung, die um so leichter hätte stattfinden können, als die analytischen Zahlenresultate für Citronensäure und ihre Salze, von denen für Isomalsäure und deren Salze nur sehr wenig verschieden sind. Ein vergleichendes Studium beider Säuren beseitigte indess jeden Zweifel bezüglich ihrer Verschiedenheit.

Nach den mannigfachsten Versuchen hegt nun der Verf. die sehr gegründete Vermuthung, die Isomalsäure finde sich in dem Safte der Citrone oder in der käuflichen Citronensäure, die dem Silberbade zugesetzt zu werden pflegt, in geringen Mengen bereits fertig gebildet vor, und werde durch längeren Gebrauch darin nur angehäuft. Leider war der Verf. nicht in der Lage, sich genügend grosse Mengen Citronensafts verschaffen zu können, um die Isomalsäure darin aufzusuchen.

Die *Isomalsäure* hat der Verf. ihren Eigenschaften nach schon früher (*Ctrbl. 1863. S. 1067*) beschrieben. Wir müssen uns darauf beschränken, blos die neuen Thatsachen, die der Verf. anführt, mitzutheilen, indem wir in Bezug auf das schon Bekannte auf die citirte Arbeit des Verf.s verweisen. Die Zersetzung des isomalsauren Silbers mittels Salzsäure in der Wärme ist der durch Schwefelwasserstoff vorzuziehen, sie geht rascher und sehr nett von Statten, weil sich das Silbersalz in der zuerst frei gewordenen Säure leicht auflöst. Die concentrirte wässrige Lösung der Isomalsäure ist ohne Einfluss auf den polarisirten Lichtstrahl. Die Säure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in feuchter Luft trüben sich die Krystalle bald, ohne zu zerfliessen. Ihr Schmelzpunkt liegt wie der der Diglykolsäure bei 149°, allein sie kann im Gegensatze zu dieser nach dem Schmelzen nicht mehr krystallisirt erhalten werden. Beim Erhitzen auf 160° verhält sie sich wie die Citronensäure, sie giebt Wasser aus, welches gleichzeitig mit einem gelblich gefärbten Oele überdestillirt, und in der Vorlage nach einiger Zeit mit diesem zu grossen Tafeln erstarrt, einer zweiten Säure, die der Verf. *Pyrisomalsäure* nennt. Wenn die Temperatur bis 200° gestiegen ist, geht wenig mehr, als ein brenzliches dunkel gefärbtes Oel über, während sich in der Retorte lockere Kohle ausscheidet.

Die Isomalsäure giebt nach dem Neutralisiren mit Barium- und Bleilösungen weisse, amorphe, auch in kochendem Wasser fast völlig unlösliche Niederschläge, mit Calcium- und Silberlösungen ebensolche, die aber bei längerem Erwärmen mit Wasser krystallinisch werden. Sie sind alle in freier Isomalsäure sehr leicht löslich. Kupfer- und Eisenlösungen werden durch sie nicht gefällt, sie verhindert aber nicht die Fällung des Eisenoxyds durch Alkalien, wie die Citronensäure.

Das *isomalsaure Ammonium* hat der Verf. schon früher beschrieben. Es schmilzt schon beim Erhitzen auf 100°, und zersetzt sich schon bei geringer Steigerung der Temperatur. Die Bildung eines amidartigen Körpers dabei konnte nicht beobachtet werden. — Das *saure Kaliumsalz* aus dem neutralen Salze durch Hinzufügen der berechneten Menge Säure erhalten, erscheint nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade als eine zähe Masse, die nach sehr langem Stehen etwas krystallinisch wird, aber in keinem zur Analyse tauglichen Zustande erhalten werden konnte. Es ist fast in jeder Menge in Wasser löslich, aber nicht zerfliesslich. — Das *neutrale Kaliumsalz*, durch Einwirkung von wässrigem Iodkalium auf das fein zertheilte Silbersalz erhalten, erscheint unter dem Mikroskope in strahlenförmig vereinigten Nadeln krystallisirt. Es ist in Alkohol unlöslich, an der Luft zerfliesst es rasch. — Das *neutrale Calciumsalz* wurde durch Sättigen der Säure mit Kalkwasser als ein weisser, zuerst amorpher, bei längerem Erhitzen mit Wasser in zugespitzten rhombischen Täfelchen krystallisirender Niederschlag erhalten. Er ist in siedendem wie in kaltem Wasser gleich unlöslich. Formel $C_4H_4Ca_2O_5 + H_2O$ (Gewichtsverlust nach 4stündigem Erhitzen auf 150° 12,65 p. c. Die Formel verlangt 12,00 p. c.). — Das *Bariumsalz*, durch Neutralisiren der Säure mit Barytwasser erhalten, ist ein in kochendem Wasser nur sehr wenig lösliches amorphes Pulver, das sich

beim Trocknen etwas gelb färbt. — Das *Bleisalz* ist in Wasser und in Essigsäure vollkommen unlöslich. Es konnte nicht krystallinisch erhalten werden. Formel $C_4H_4Pb_2O_5$ (gef. 13,87 C, 1,09 H; ber. 14,14 C, 1,18 H). — Das *isomalsaure Queeksilberoxydul*, durch Vermischen der Lösungen von isomalsaurem Kalium und salpetersaurem Quecksilberoxydul erhalten, erschien weiss, flockig und schwer löslich.

Das *neutrale isomalsaure Silber* bildet warzenförmig krystallisirte schwere Krusten. Es löst sich in verdünnter Salpetersäure, Ammoniak und freier Isomalsäure sehr leicht auf, und scheidet sich beim Neutralisiren der Lösung zuerst amorph aus, wird aber nach einiger Zeit krystallinisch, beim Erwärmen sehr rasch. Die Krystalle erscheinen dann unter dem Mikroskope als an den Enden schief zugespitzte Prismen. Durch Kochen mit Wasser oder wässrigem Ammoniak erleidet es keine Veränderung. Das trockene Salz verpufft beim Erhitzen für sich unter lebhaftem Sprühen und hinterlässt reines weisses Silber in feinster Zertheilung. Die Formel ist $C_4H_4Ag_2O_5$ (gef. 14,45—14,24 C, 1,24—1,26 H, 62,07—61,94 Ag; ber. 13,79 C, 1,15 H, 62,07 Ag).

Isomalsaures Aethyl erhielt der Verf. durch Erwärmen von Iodäthyl mit isomalsaurem Silber im zugeschmolzenen Rohre auf 100°, und Ausziehen des Products mit Aether nach dem Verdunsten des letzteren als eine schwere, zähe, hellgelbe Flüssigkeit von schwachem aber nicht sehr angenehmem Obstgeruche. Es lässt sich nicht unzersetzt destilliren und bleibt bei — 20° noch flüssig. Die Analyse gab keine genauen Resultate, da der Aether Spuren von Phosphorsäure aus dem zu seiner Darstellung verwendeten nicht ganz reinen Iodäthyl aufgenommen hatte; sie ergab aber sehr genau das relative Verhältniss des Kohlenstoffgehaltes zu dem des Wasserstoffs, und bewies somit, dass keine Verwechselung mit Citronensäure vorlag.

Beim Erhitzen dieses Aethers auf 100° mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre entsteht eine Aethersäure der Isomalsäure, die nach langem Stehen über Schwefelsäure im luftleeren Raume eine sehr zähe dunkelgefärbte Masse bildete. Beim Erhitzen mit concentrirter Iodwasserstofflösung auf 100° im Rohre zerfiel sie in Iodmethyl und Isomalsäure. Durch Erhitzen mit weingeistigem Ammoniak bildete sich nur saures isomalsaures Ammonium.

Phosphorsuperchlorid wirkt sehr heftig auf Isomalsäure und bildet das schon früher beschriebene *Isofumarylchlorid* $C_4H_2O_3Cl_2$, welches nach langem Erhitzen mit Wasser sich vollständig zu einer der Fumarsäure isomeren Säure, der *Isofumarsäure*, zersetzt (in der früheren Mittheilung vom Verf. Isomaleïnsäure genannt).

Die neutrale Lösung dieser Isofumarsäure giebt mit den Lösungen von Barium und Blei weisse amorphe Niederschläge, die sich in verdünnter Salpetersäure, Ammoniak und freier Isofumarsäure leicht lösen. Silbernitratlösung wird davon nicht gefällt, aber sehr leicht reducirt. Die Analyse lieferte keine genauen Resultate, sie erwies sich als mit Phosphorsäure verunreinigt und konnte wegen Mangel an Material nicht in grösserer zur Reinigung nöthigen Menge dargestellt werden. — Das *neutrale Kaliumsalz* kann im luftfreien Raume nur sehr schwie-

rig krystallisirt erhalten werden, und war zur Analyse nicht tauglich. — Das *neutrale Bariumsalz* ist ein weisser, in Wasser unlöslicher amorpher Niederschlag, der 55,05 p. c. Ba enthält, die Formel $C_4H_2Ba_2O_4$ verlangt 54,58 p. c. — Das *Kupferoxydsalz* erhielt der Verf. durch Neutralisiren der Säure mit Kupferoxydhydrat und Verdampfen auf dem Wasserbade in schmutzig-grünen krystallinischen Rinden, die sich in Wasser sehr leicht lösen, und an der Luft rasch zerfliessen. — Das *neutrale Bleisalz* gleicht dem entsprechenden Bariumsalze, es enthält 63,75—64,53 p. c. Pb, $C_4H_2Pb_2O_4$ verlangt 64,4 p. c. Pb. — Das *Silbersalz*, durch Behandeln der freien Säure mit kohlensaurem Silber dargestellt, kann im luftleeren Raume in durchsichtigen Rinden krystallisirt erhalten werden. Es ist sehr zerfliesslich und zersetzt sich leicht.

Amidartige Verbindungen konnten aus Isofumarylchlorid nicht dargestellt werden. Iodwasserstoffsäure wirkt auf Isomalsäure nicht ein.

Das durch trockne Destillation der Isomalsäure erhaltene Anhydrid der *Pyrisomalsäure* krystallisirt in der Vorlage nach längerem Stehen zu grossen farblosen Krystallen von Pyrisomalsäure, die unter dem Mikroskope als lange, vierseitige, strahlig vereinigte, rhombische Säulen erscheinen. Bei sehr langem Stehen an der Luft zerfliessen die Krystalle wieder und können dann durch Verdunsten auf dem Wasserbade nicht wieder gewonnen werden, da sie sich mit den Wasserdämpfen vollständig verflüchtigen.

Die Pyrisomalsäure bildet beim Neutralisiren mit Kalkwasser ein fast unlösliches krystallinisches Kalksalz, mit Barytwasser ein ebenfalls sehr schwer lösliches aber amorphes Bariumsalz. Beim Vermischen der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure mit Silbernitrat erhält man das Silbersalz in Form einer kleisterähnlichen Masse, die sich beim Kochen mit Wasser unter Silberausscheidung zersetzt. Essigsaures Blei erzeugt in der Lösung der Säure einen zuerst sehr voluminösen Niederschlag, der bei längerem Erwärmen mit Wasser körnig krystallinisch wird. Die Analyse desselben ergab: 19,56 — 19,34 C, 1,53 H, 56,32 — 56,23 Pb. Hieraus leitet sich die Formel $C_6H_6Pb_2O_5$ ab, welche fordert: 19,73 C, 1,64 H, 56,71 Pb. Die Pyrisomalsäure hätte demnach die Zusammensetzung $C_6H_8O_5$ und entstände aus zwei Molekülen Isomalsäure, während gleichzeitig Kohlensäure (unter den Destillationsproducten reichlich nachgewiesen), Kohlenoxyd und Wasser austreten: $2\,C_4H_8O_5 = C_6H_8O_5 + CO_2 + CO + 2\,H_2O$. Die Isomalsäure zerfällt also bei der trockenen Destillation nicht analog der Aepfelsäure, sondern ähnlich wie die Weinsäure. Die Pyrisomalsäure ist mit dem Anhydrid der Weinsäure (Tartrelsäure) homolog:

$C_4H_4O_5$	$C_5H_6O_5$	$C_6H_8O_5$
Tartrelsäure	fehlendes Glied (Oxycitraconsäure).	Pyrisomalsäure

So erscheint die Pyrisomalsäure als erstes Verbindungsglied zwischen der Weinsäure und der Citronensäuregruppe. Sie bietet ausserdem sehr beachtenswerthe Beziehungen zu den nächststehenden

Fruchtsäuren dar, indem sie mit der Sorbinsäure, der Carballylsäure und der Citronensäure eine Reihe bildet, die der Verf. eine Oxyreihe nennen will, zu welcher in der Familie der Weinsäure eine Parallelreihe existirt, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

Weinsäurereihe.	Citronsäurereihe.
Einbasisch:	Einbasisch:
$C_4H_6O_2$ — Crotonsäure.	$C_6H_8O_2$ — Sorbinsäure.
Zweibasisch:	Zweibasisch:
$C_4H_6O_4$ — Bernsteinsäure.	$C_6H_8O_5$ — Pyrisomalsäure.
Zweibasisch-dreiatomig:	Dreibasisch:
$C_4H_6O_5$ — Aepfelsäure.	$C_6H_8O_6$ — Carballylsäure.
Zweibasisch-vieratomig:	Dreibasisch-vieratomig:
$C_4H_6O_6$ — Weinsäure.	$C_6H_8O_7$ — Citronensäure.

Diese Reihen sind ersichtlich noch lückenhaft, allein die Existenz der Pyrisomalsäure deutet an, dass auch die drei fehlenden Glieder der Citronensäurereihe bestehen können. Die beiden der Sorbinsäure zunächst stehenden Glieder $C_6H_8O_3$ und $C_6H_8O_4$ wird man voraussichtlich aus ihren Bromsubstitutionsproducten, wenn es gelingt, diese darzustellen, erhalten. Sie finden sich auch wahrscheinlich vorübergehend in dem Safte der reifenden Vogelbeeren, der im unreifen Zustande vorzüglich Sorbinsäure, in der Reife dagegen Citronen- und Aepfelsäure, aber keine Sorbinsäure mehr enthält. Die Darstellung des letzten noch fehlenden Gliedes der Citronensäurereihe, $C_6H_8O_8$, lässt sich aus der noch nicht bekannten, aber sehr wahrscheinlich darstellbaren Dibromcarballylsäure erwarten. — Der Verf. hat vergebens versucht, eines der niederen Glieder der Citronensäurereihe aus Citronensäure durch Iodwasserstoff zu gewinnen. Die Citronensäure wird dabei in Aconitsäure, hauptsächlich aber unter Bildung beträchtlicher Mengen von Kohlensäure in Citraconsäure übergeführt.

Eine dritte Oxyreihe findet sich in der Familie der Brenzweinsäure:

Einbasisch:

$C_5H_8O_2$ — Angelicasäure.

Zweibasisch:

$C_5H_8O_4$ { Lipinsäure / Brenzweinsäure.

Zweibasisch-(?)atomig:

$C_5H_8O_5$ { Citramalsäure von Carius / Oxypyroweinsäure von Simpson

Zweibasisch-vier(?)atomig:

$C_5H_8O_6$ { Citraweinsäure von Carius / Homoweinsäure von Kekulé / Glykoläpfelsäure von Löwig.

Die dieser Reihe angehörige Brenzweinsäure enthält gerade die Elemente von CO_2 weniger, als die Carballylsäure, sie ist schon durch ihre von Kekulé gezeigte Entstehung aus Citracon-, Itacon- und Mesaconsäure mit der Familie der Citronensäure, in welche die Carballylsäure zählt, genetisch verknüpft.

Es existiren ferner noch zwei entsprechende Oxyreihen von Anhydriden in den beiden Familien der Citronensäure und der Weinsäure:

$C_4H_4O_3$ — Bernsteinsäureanhydrid	$C_6H_6O_5$ — Carballylsäureanhydrid
$C_4H_4O_4$ — Maleinsäure	$C_6H_6O_6$ — Aconitsäure
$C_4H_4O_5$ — Tartrelsäure	$C_6H_6O_7$ — Anhydrid der noch unbekannten Oxycitronensäure.

Aus der Betrachtung der mitgetheilten Oxyreihen scheint hervorzugehen, dass allgemein die Säuren von der Zusammensetzung:

$$C_nH_{n+2}O_2 \text{ bis } C_nH_{n+2}O_{n+2} \text{ oder}$$
$$C_nH_{n+3}O_2 \text{ bis } C_nH_{n+3}O_{n+3}$$

existiren, oder doch zu existiren vermögen, der Sauerstoffgehalt sich jedoch nicht über das in den letzten Formeln ausgedrückte Verhältniss steigern, dasselbe vielmehr in einigen Fällen nicht erreichen könne (in der Reihe der Anhydride).

Die niedersten Glieder dieser Reihen mit 1 Aeq. O scheinen keine Säuren, sondern Aldehyde zu sein, wie das Angelicaaldehyd, C_5H_8O.

Die hier aufgestellten Reihen lassen sich nicht unpassend mit den Reihen vergleichen, welche, nach aufsteigendem Sauerstoffgehalte geordnet, die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, Chlors, Iods und Phosphors bilden. So besitzt auch das Stickoxyd einen aldehydartigen Charakter, indem es sich mit den schwefligsauren Alkalien verbindet.

Die Glieder der Meconsäuregruppe zählen unstreitig auch zu den eigentlichen Fruchtsäuren, ihre Zersetzungsproducte mit Kali und Salpetersäure sind wesentlich dieselben, wie die aller übrigen Fruchtsäuren. Die Comensäure, $C_6H_4O_5$, enthält die Elemente von H_2O weniger, als die Aconitsäure, und könnte wahrscheinlich durch Addition von Unterchlorigsäurehydrat indirect in eine Säure von der Zusammensetzung der Aconitsäure verwandelt werden.

Die Pyromeconsäure steht in derselben Beziehung zu den Pyrosäuren der Aconitsäure, und an dieser die Reaction von Carius zu versuchen, wäre wegen der in diesem Falle sich darbietenden Isomerien von ganz besonderem Interesse:

$$\underset{\text{Pyromeconsäure}}{C_5H_4O_3} + H_2O = \underset{\left.\begin{matrix}\text{Itacon}\\\text{Citracon}\\\text{Mesacon}\end{matrix}\right\}\text{säure}}{C_5H_6O_4}$$

$$\underset{\text{Comensäure}}{C_6H_4O_5} + H_2O = \underset{\text{Aconitsäure}}{C_6H_6O_6}$$

Die von Kekulé entdeckte Aconsäure erscheint als Oxysäure der Pyromeconsäure.

$C_5H_4O_3$	$C_5H_4O_4$
Pyromeconsäure	Aconsäure.

(*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 139. Heft 3. S. 257. Septbr. 1866.*)

Ueber das Methyl- und Aethylxylol,

von Th. Ernst und Rud. Fittig.

Das synthetisch dargestellte Methyl-Toluol (Dimethylbenzol) (vergl. *Centralbl. diesen Jahrg. S. 89*) zeigt trotz grosser Uebereinstimmung mit dem Xylol des Steinkohlentheers, besonders in Bezug auf die Nitroverbindungen nicht unerhebliche Differenzen von demselben. Um die Ursache dieser Verschiedenheit mit einiger Wahrscheinlichkeit zu erklären, musste zunächst festgestellt werden, ob durch abermalige Einführung eines Atoms Methyl in das Xylol ein mit dem Cumol im Steinkohlentheere ganz identischer Kohlenwasserstoff entstehe, oder ob das durch Synthese darstellbare Methyl-Xylol in seinen Eigenschaften ähnliche geringe Abweichungen vom Cumol wie das Methyl-Toluol vom Xylol zeigen würde.

Das *Methyl-Xylol* wurde aus Bromxylol und Iodmethyl mit Natrium auf dieselbe Weise dargestellt wir früher das Methyl-Benzol und Methyl-Toluol. Das von den Verf. benutzte aus reinem Xylol dargestellte Bromxylol siedete constant bei 203—204°, während Wahlforss 212° und Kekulé 207°,5 gefunden haben. Die Einwirkung des Natriums auf das mit Aether verdünnte und mit Eiswasser gekühlte Gemisch verlief langsam und ruhig, trotzdem fand eine geringe Gasentwicklung statt und in dem Endproducte fand sich eine ziemliche Quantität regenerirten Xylols, von dem das gebildete Methyl-Xylol nur durch lange fortgesetzte fractionirte Destillation befreit werden konnte. Letzteres siedet constant bei 165—166° und besitzt einen eigenthümlichen an Benzol und Toluol erinnernden Geruch. Die Analyse ergab die Formel $C_9H_{12} = C_8H_9(CH_3)$ (gef. 89,65—89,05 C, 10,46—10,68 H; ber. 90,00 C, 10,00 H). In allen physikalischen Eigenschaften gleicht das Methyl-Xylol vollständig dem Cumol aus Steinkohlentheer.

Nach Beilstein und Kögler (*Centralbl. 1866. S. 189*) ist letzteres besonders durch eine schön krystallisirende Bromverbindung charakterisirt, deren Schmelzpunkt bei 72—73° liegt. Diese Verbindung haben die Verf. auch aus dem Methyl-Xylol erhalten. Man muss hierbei nur die Hälfte der theoretisch nöthigen Brommenge auf den Kohlenwasserstoff einwirken lassen, weil das Brom, wenn man die ganze theoretische Menge nach und nach zufügt, auf die Anfangs gebildete Monobromverbindung weiter substituirend einwirkt und eine höhere Verbindung erzeugt, während der noch vorhandene Kohlenwasserstoff unangegriffen bleibt. Die mit der erwähnten Vorsichtsmassregel dar-

gestellte Verbindung lässt sich von dem unveränderten Kohlenwasserstoffe durch blosses Pressen und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol vollständig befreien. Die Brombestimmung bestätigte die Formel $C_9H_{11}Br$. (gef. 40,13 Br.; ber. 40,20 Br).

Das Monobrommethylxylol krystallisirt aus heissem Alkohol, worin es ziemlich leicht löslich ist, in glänzenden völlig farblosen Blättchen, deren Schmelzpunkt genau bei 73° liegt. Alle diese Eigenschaften lassen keinen Zweifel, dass die Verbindung völlig identisch mit dem Monobromcumol Beilsteins und Köglers ist.

Mit rauchender Schwefelsäure verbindet sich das Methyl-Xylol eben so leicht wie die übrigen Kohlenwasserstoffe dieser Reihe. Beim Verdunsten der mit Wasser verdünnten und mit kohlensaurem Barium gesättigten Masse schied sich ein in Wasser, namentlich in kaltem, nicht gerade leicht lösliches Bariumsalz ab, das nur in undeutlichen Krystallen erhalten werden konnte. Es verlor erst bei 180° sein Krystallwasser und ergab die Formel $2(C_9H_{11}SO_3)Ba + H_2O$ (gef. 24,88 Ba, 3,13 H_2O; ber. 24,78 Ba, 3,25 H_2O). Diese Eigenschaften sowie diese Zusammensetzung zeigen, dass das untersuchte Salz mit dem cumolschwefelsauren Barium vollständig identisch ist.

Aus diesem so übereinstimmenden Verhalten des Methyl-Xylols mit dem Cumol und ihrer Verbindungen folgt ferner die Identität beider. Das Wasserstoffatom, welches im Bromxylol durch Brom zertreten ist, ist im Cumol durch Methyl ersetzt, und da das Xylol wiederum Dimethylbenzol ist, so wäre also das Cumol mit Trimethylbenzol $C_6H_3(CH_3)_3$ zu bezeichnen. Die oben erwähnte Verschiedenheit des Xylols von dem künstlich dargestellten Dimethylbenzol rührt wahrscheinlich nur von einer verschiedenen relativen Stellung der Methylatome her, indem nämlich das zweite Methylatom im synthetischen Dimethylbenzol ein anderes Wasserstoffatom des Benzolrestes ersetzt als im Xylol. Diese Verschiedenheit rührt wahrscheinlich her von der verschiedenen Art der Bildung. Während nämlich das Xylol ohne Vermittelung von Brom sich bei der trockenen Destillation der Steinkohlen bildet, muss bei der künstlichen Entstehung von Dimethylbenzol Methyl sich an die Stelle von Brom setzen. Es ist nun denkbar, dass bei den gänzlich verschiedenen chemischen Affinitäten eines Brom- und eines Methylatoms, das Bromatom gegen das im Brommethylbenzol bereits vorhandene Methylatom eine diesen Affinitäten entsprechende Lage einnehmen muss, so dass das Methylatom, welches später an seine Stelle tritt, eine etwas andere Stellung einnehmen wird als ein Methylatom, welches ohne Vermittelung von Brom in die Verbindung eintritt, wie dies bei der trockenen Destillation der Fall ist. Dass in der That das Methylatom im Toluol von grosser Bedeutung für den Eintritt von Brom ist, dass es diesen erleichtert und also so zu sagen eine Anziehung auf Brom ausübt, folgt schon aus der feststehenden Thatsache, dass sich im Benzol ein Wasserstoffatom nur äusserst schwierig, im Toluol dagegen mit grösster Leichtigkeit ersetzen lässt. Sehr auffallend zeigt sich dieser Einfluss des Methylatoms ferner bei der von Beilstein entdeckten Thatsache, dass die Substitutionspro-

ducte des Toluols bei der Oxydation mit Chromsäure nicht Substitutionsproducte der Benzoësäure, sondern nur damit isomere Verbindungen: Chlordracylsäure, Nitrodracylsäure u. s. w. erzeugen. Da das Toluol selbst unter denselben Umständen wirkliche Benzoësäure liefert, so lässt sich die Verschiedenheit des chemischen Effectes, ob man zuerst den Wasserstoff durch andere Körper substituirt und dann das $\overline{C}H_3$ zu $\overline{C}\overline{O}$ ($H\overline{O}$) oxydirt, oder ob man genau dasselbe nur in umgekehrter Reihenfolge thut, nicht anders erklären, als durch die Annahme, dass das $\overline{C}H_3$ im Toluol dem substituirend eintretenden Cl, $N\overline{O}_2$ u. s. w. eine andere Stellung anweist, als das daraus durch Oxydation entstehende und jedenfalls mit ganz anderen Affinitäten begabte $\overline{C}\overline{O}$ ($H\overline{O}$). Wenn nun aber die obige Annahme richtig ist, wenn wirklich ein Bromatom in eine andere Stellung als ein zweites Methylatom zu dem im Toluol bereits vorhandenen Methylatom tritt, so ergiebt sich von selbst, dass auch in dem mittels des Broms dargestellten Dimethylbenzol die beiden Methylatome anders zu einander gruppirt sein müssen, als in dem Xylol; der Einfluss dieser verschiedenen Stellung der Methylatome ist aber, wie die Erfahrung zeigt, so äusserst gering, dass er erst dann hervortritt, wenn noch andere Elemente oder Atomencomplexe substituirend eintreten, deren Stellung dann natürlich ebenfalls eine verschiedene sein muss.

Anders ist es aber bei dem nochmaligen Eintritt von Brom oder Methyl. Wenn die beiden Methylatome im Xylol symmetrisch gelagert sind, so übt jedes derselben eine gleiche Anziehungs- und Abstossungskraft aus, und es ist daher wahrscheinlich, dass sowohl ein eintretendes Bromatom, wie ein drittes Methylatom zu den beiden vorhandenen Methylatomen dieselbe Stellung einnehmen werden. Da diese symetrische Lagerung aber beim Methyltoluol, wie es scheint, nicht statt findet, so wird durch abermalige Einführung von Methyl in dieses wahrscheinlich wieder ein vom Cumol etwas abweichender Kohlenwasserstoff entstehen. Die Verf. haben die Absicht, diese und die andere interessante Frage, ob sich in das Cumol nochmals Methyl einführen lasse später zu prüfen.

Das *Aethyl-Xylol* wird mittels Bromäthyl genau auf dieselbe Weise erhalten wie das Methyl-Xylol, wobei ebenfalls die Rückbildung einer zwar geringeren Quantität Xylol stattfindet. Von letzterem lässt sich das Aethyl-Xylol seines beträchtlich höheren Siedepunktes wegen leicht durch fractionirte Destillation trennen. Die Analyse führte zu der Formel $\overline{C}_8H_9(\overline{C}_2H_5)$ oder Aethyldimethylbenzol $\overline{C}_6H_3(\overline{C}H_3,\overline{C}H_3\overline{C}_2H_5)$ (gef. 89,40—89,88 C, 10,94—10,91 H; ber. 89,55 C, 10,45 H). Der Körper ist eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit, von nicht unangenehmem Geruche, die bei 183—184° constant siedet. Sp. Gew. bei 20° = 0,8783.

Die *Nitroverbindungen* des *Aethyl-Xylols* stellt man dar, wenn man letzteres in kalt gehaltener rauchender Salpetersäure löst und mit Wasser verdünnt. Es scheidet sich dabei eine gelbe flüssige Nitroverbindung ab, die schwerer als Wasser ist und sich nicht ohne Zersetzung destilliren lässt. Sie ist schwer absolut rein zu erhalten und wurde

daher nicht analysirt; wahrscheinlich ist es eine Mononitroverbindung. Ebensowenig gelang es den Verff., durch Erwärmen mit rauchender Salpetersäure eine feste Dinitroverbindung zu erhalten. Behandelt man aber den Kohlenwasserstoff mit einer Mischung von 2 Th. Schwefelsäure und 1 Thl. rauchender Salpetersäure in der Wärme, so wird eine herausgenommene Probe beim Vermischen mit Wasser endlich fest. Die ganze Masse wird hierauf in Wasser gegossen, der feste Niederschlag erst mit Wasser, dann mit kohlensaurem Natron gewaschen und schliesslich aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Dieser Körper ist das *Trinitroäthylxylol* $C_{10}H_{11}(NO_2)_3$ (gef. 44,58 C, 4,09 H; ber. 44,61 C, 4,09 H). In Alkohol ziemlich leicht löslich und daraus in farblosen zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirend. Schmelzpunkt bei 119°.

Die *Einwirkung von Brom* auf Aethyl-Xylol geht schon in der Kälte vor sich. Es bildete sich eine flüssige Monobromverbindung, die nicht weiter analysirt wurde. Erhitzt man 1 Mol. Kohlenwasserstoff mit 2 Mol. Brom mehrere Stunden lang auf 100° in zugeschmolzenen Röhren, so bildet sich eine flüssige Dibromverbindung, aus der durch abermaliges Erhitzen mit Brom abermals ein noch dickflüssigeres und bedeutend zäheres Liquidum entsteht, aus dem man durch Verdunsten einer verdünnten Lösung über Schwefelsäure eine kleine Menge Krystalle erhalten kann, deren völlige Trennung von dem zugleich mit abgeschiedenen Oele nicht gelang.

Die *Aethylxylolschwefelsäure* erhält man, wenn man in schwach rauchender Schwefelsäure Aethyl-Xylol auflöst. Die mit Wasser verdünnte Lösung wird dann mit kohlensaurem Barium neutralisirt, filtrirt, das Filtrat zur Trockne verdunstet, und der Rückstand durch wiederholtes Lösen in Wasser und Verdunsten gereinigt. Das so erhaltene *äthylxylolschwefelsaure Barium* hat die Formel $2(C_{10}H_{13}SO_3)Ba$ (gef. 24,44 Ba; ber. 24,33 Ba), es ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt daraus nicht. Selbst beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure trocknet die Lösung zu einer amorphen oder wenigstens nicht deutlich krystallinischen Masse ein.

Das *äthylxylolschwefelsaure Kalium* $C_{10}H_{13}SO_3K$ (gef. 15,3 K; ber. 15,47 K) wird aus dem vorigen Salze durch genaues Ausfällen mit schwefelsaurem Kalium und Verdunsten des Filtrats zur Trockne dargestellt, und durch Lösen in Alkohol gereinigt. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung schied es sich in Krusten ab. In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

Bei der *Oxydation des Aethyl-Xylols* mit chromsaurem Kalium, Schwefelsäure und Wasser geht ein stark saures Destillat über und aus dem Destillationsrückstande scheidet sich eine feste Säure ab, die der Analogie mit dem Aethyl-Benzol und dem Aethyl-Toluol zufolge wahrscheinlich die der Terephtalsäure homologe Säure $C_9H_8O_4$ sein wird. Die Verff. haben sie noch nicht genauer studirt, und die kleine Menge der ihnen zu Gebote stehenden Säure reservirt, um sie später mit der bei der Oxydation des Cumols entstehenden Säure vergleichen zu können.

In dem sauer reagirenden Destillate befindet sich Essigsäure, worauf die Verf. ebenfalls später noch zurückkommen werden. (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 139. Hft. 2. S. 184. August 1866.*)

Kleine Mittheilungen.

Notiz über die Einwirkung des Silberoxyds auf Dioxymethylen, von W. Heintz. Die Beobachtung von Butlerow, dass Dioxymethylen Silberoxyd reducirt *(Centralbl. 1859. S. 878)* und die von dem Verf. entdeckte Entstehung desselben Körpers aus Glykolsäure *(Centralbl. 1866. S. 353)*, führte letzteren zu der Meinung, dass das Dioxymethylen als Aldehyd der Glykolsäure angesehen werden müsse. Es müsste sich dann aus demselben durch Silberoxyd Glykolsäure erzeugen lassen, vorausgesetzt, dass man einen Ueberschuss von Silberoxyd vermeidet, durch welchen die Glykolsäure weiter oxydirt werden würde.

Der Versuch hat diese Vermuthung indess nicht bestätigt. Erhitzt man Dioxymethylen mit der zur eventuellen Glykolsäurebildung unzureichenden Menge Silberoxyd und Wasser bis zum Kochen, so findet eine sehr lebhafte, mit Gas- und Wärmeentwickelung verbundene Reaction statt. Sättigt man hierauf die Mischung mit Kalkmilch und kocht, so entwickelt sich der Geruch nach Melasse. Dampft man die filtrirte Lösung ein, so scheidet Alkohol aus dem Rückstande ein weisses Kalksalz aus, während das gebildete Methylenitan in Lösung geht. Dieses weisse Kalksalz ist jedoch nicht glykolsaurer, sondern ameisensaurer Kalk, wie der Verf. durch qualitative Reactionen, wie durch die Elementaranalyse festgestellt hat. Das Dioxymethylen ist also entschieden nicht der Aldehyd der Glykolsäure.

Da nach Butlerow *(Centralbl. 1861. S. 686)* sich durch Kochen mit Kalkmilch aus Dioxymethylen ebenfalls Ameisensäure und Methylenitan bildet, so könnte man der Meinung sein, dass das durch Silberoxyd unzersetzt gebliebene Dioxymethylen erst bei dem nachherigen Kochen mit Kalk das ameisensaure Salz gebildet habe, dass aber das Dioxymethylen bis zu Kohlensäure und Wasser oxydirt worden sei. Der Verf. hat aber einen Versuch angestellt, bei welchem Silberoxyd und Dioxymethylen in dem Verhältnisse angewandt wurden, dass durch den Sauerstoff des ersteren das Dioxymethylen gerade auf in zwei Moleküle Ameisensäurehydrat verwandelt werden musste. In diesem Falle fand sich nur wenig Methylenitan, dagegen eine reichliche Menge Ameisensäure in dem Producte, obgleich viel weniger als die Theorie erwarten liess. Offenbar erleidet auch die Ameisensäure bei dieser Reaction zum Theil eine weitere Oxydation zu Kohlensäure und Wasser. *(Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 138. Hft. 3. S. 322. Juni 1866.)*

Darstellung von Alizarin in kleinem Maassstabe, von J. Wallace Young. Gutes Garancin wird mit Alkohol extrahirt; die Lösung wird destillirt, um den überschüssigen Alkohol wieder zu gewinnen und der Rückstand wird sorgfältig getrocknet. Von dem so bereiteten Extracte bringt man ein wenig in eine kleine Porzellanschale und kehrt darüber ein kleines Becherglas, über dessen Oeffnung ein Stück Filtrirpapier gebunden ist. Erhitzt man nun die Schale ganz mässig, so schmilzt der Extract, das Alizarin sublimirt und verdichtet sich auf dem Filtrirpapiere. Das Gelingen des Verfahrens hängt fast ganz von der richtigen Regulirung der Wärme ab, denn ist diese zu hoch, so erfolgt die Sublimation zu rasch und das Product ist stets durch ein empyreumatisches Oel verunreinigt. War die Temperatur sehr niedrig, so bleiben die Krystalle oft unmittelbar auf dem Extracte sitzen. Bei richtiger Temperatur aber findet man Alizarin in prächtigen, oft einen halben Zoll langen orangerothen Nadeln an dem Filtrirpapiere sitzen. *(Chemical news;* durch *Polyt. Journ. Bd. 179. S. 327.)*

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 58. Neue Folge. 11. Jahrg. 31. October 1866.

Inhalt. Ueber Aethylschweflige Säure, von GEORG WISCHIN. — Ueber einige neue Abkömmlinge der Valeriansäure, von JOHN CLARK und RUD. FITTIG. — Ueber das Färbende im Flussspath, von G. WYROUBOFF. — Ueber die Bildung secundärer Monamine aus der Phenyl- und Toluylreihe, von G. DE LAIRE, GIRARD und CHAPOTEAUT. — Oxydation zweiatomiger Alkoholradicale durch übermangansaures Kali, von P. TRUCHOT. — Ueber die Einwirkung von Manganhyperoxyd auf Kupferlösungen, von WERNER-SCHMID.

Ueber äthylschweflige Säure,

von GEORG WISCHIN.

Könnte man Aethylschwefelsäure durch eine analoge Reaction synthetisch darstellen, welche WANKLYN zur Synthese der Propionsäure geführt hat, so hätte man dadurch für die Analogie in der Constitution der Derivate der zweibasischen Kohlensäure und der zweibasischen Schwefelsäure, welche bekanntlich schon vor sehr langer Zeit von KOLBE ausgesprochen worden ist, eine neue Stütze erhalten.

Zu diesem Zwecke liess der Verf. Zinkmethyl auf das Anhydrid der Schwefelsäure wirken. Etwa 5 Grm. Zinkmethyl wurden in ein dünnwandiges Proberöhrchen eingeschmolzen. In ein zweites Röhrchen wurde die äquivalente Menge wasserfreier Schwefelsäure gebracht. Beide Röhren wurden dann in ein sehr dickwandiges Glasrohr, das mit Kohlensäure gefüllt war, eingeschmolzen und dann durch Schütteln, natürlich mit der äussersten Vorsichtigkeit, zerschellt. Man thut wohl daran, die Schwefelsäure in flüssigem Zustande anzuwenden, weil sonst durch die grosse Oberfläche, welche dem Zinkäthyl geboten wird, die Reaction so stürmisch verläuft, dass auch sehr dickwandige Röhren mit der furchtbarsten Heftigkeit zerschmettert werden. Nach dem vollständigen Erkalten des Rohrs lässt man die mit grosser Gewalt ausströmenden Gase durch Aufblähen der äussersten Spitze desselben entweichen. Die Gase sind brennbar und besitzen einen höchst unangenehmen Geruch nach organischen Schwefelverbindungen, zuletzt entweichen bedeutende Quantitäten schwefliger Säure.

Der Röhreninhalt ist fest und durch ausgeschiedene Kohle schwarz geworden. Er entwickelt mit Salzsäure viel Schwefelwasserstoff und ist hauptsächlich ein Gemenge von schwefelsaurem Zink, Schwefelzink, etwas metallischem Zink und dem Zinksalze einer schwefelhaltigen organischen Säure. Diese Masse wurde mit heissem Wasser aufgenommen, abfiltrirt, das Filtrat mit Barytwasser gekocht, durch die Flüssigkeit Kohlensäure durchgeleitet, abermals gekocht und heiss filtrirt. Das Filtrat wurde mit etwas Thierkohle entfärbt und dann zuerst über Schwefelsäure, hierauf im Vacuum concentrirt. Die Krystallrinde, die sich bald gebildet hatte, wurde abgenommen, zwischen Fliesspapier abgepresst, bei 100° getrocknet und analysirt. Die Verbrennung mit chromsaurem Blei ergab 14,68 C, 3,16 H. Die Bariumbestimmung, durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure und nachheriges Glühen im Platintiegel ergab 42,17 Ba. Hieraus leitet sich die Formel des äthylschwefligsauren Bariums $C_4H_5S_2O_4Ba$ ab, welche verlangt: 14,86 C, 3,09 H, 42,41 Ba.

Bei der beschriebenen Reaction war also nicht, wie erwartet worden war, Aethylschwefelsäure, sondern Aethylschwefligsäure $C_4H_5(S_2O_2)O,HO$ entstanden, ein Substitut der zweibasisch schwefligen Säure, worin eins der extraradicalen Sauerstoffatome durch Aethyl vertreten ist.

Von der Bildung dieser Säure kann man sich Rechenschaft ablegen, wenn man annimmt, dass die Wirkung des Zinkäthyls zunächst in einer Reduction der Schwefelsäure zu schwefliger Säure besteht, welche letztere durch weitere Mengen von Zinkäthyl sofort in äthylschwefligsaures Zinkoxyd übergeführt wird, wie folgende Gleichungen zeigen: $([S_2O_4]O_2)_2 + 2ZnC_4H_5 = S_2O_4 + 2ZnO,S_2O_6 + (C_4H_5)_2$ und $S_2O_4 + ZnC_4H_5 = C_4H_5[S_2O_2]O,ZnO$.

Durch Einwirkung von Zinkäthyl auf schweflige Säure will Hobson eine $C_4H_5(S_2O_5)HO$ erhalten haben, die er äthyltrithionige Säure genannt hat. Diese Angaben kann der Verf. nicht bestätigen, wie schon aus theoretischen Gründen wegen des Gesetzes der paaren Atomzahlen u. s. w. zu erwarten stand. Der Versuch wurde genau so angestellt, wie Hobson angegeben hat. In eine wasserklare, mit etwa dem 50fachen Volumen Aether verdünnte Lösung von Zinkäthyl wurde unter starker Abkühlung ein Strom von völlig trockner schwefliger Säure geleitet und dies so lange fortgesetzt, bis keine Spur von schwefliger Säure mehr absorbirt wurde. Am Boden des Kolbens hatte sich eine durch den Einfluss des Aethers weiche, mit einer grossen Anzahl Bläschen schwefliger Säure durchsetzte Masse abgesetzt. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde der Rückstand mit viel heissem Wasser gekocht und kochend filtrirt. Das Filtrat wurde im Wasserbade zur Trockne gebracht und durch zweimaliges Umkrystallisiren aus kochendem 90 procentigen Alkohol vollkommen gereinigt. Aus der heissen alkoholischen Lösung scheiden sich weiche, perlmutterglänzende Schüppchen aus, die mit absolutem Alkohol und dann mit Aether gewaschen und schliesslich über Schwefelsäure getrocknet werden. Die Analyse ergab: 18,19 C, 4,68 H, 23,85 Zn, 24,03 S, woraus sich die

Formel $C_4H_6ZnO_5S_2$ ableitet. (Ber. 17,83 C, 4,46 H, 24,22 Zn, 23,77 S.) Die Bildungsweise, sowie die Resultate der vorstehenden Analysen rechtfertigen die Formel $C_4H_5(S_2O_2)O,ZnO + HO$. Es entsteht also bei Einwirkung von Zinkäthyl auf schweflige Säure äthylschweflige Säure. Eine directe Krystallwasserbestimmung liess sich bei diesem Salze nicht ausführen, da dasselbe bei einer beträchtlich über 100° liegenden Temperatur sein Wasser noch nicht vollständig verliert und durch Steigerung der Temperatur eine Zersetzung erleidet.

Das *äthylschwefligsaure Zinkoxyd* bildet feine weiche atlasglänzende Schüppchen, es schmilzt weit unter 100°, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, leichter in heissem löslich, in kochendem Alkohol ist es schwer, in kaltem Alkohol und Aether unlöslich. — Das *Barytsalz* $BaO,C_4H_5(S_2O_2)O$ (bei 100°) setzt sich durch Eindampfen seiner Lösung im luftleeren Raume an der Oberfläche in Krystallrinden ab. In Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. — Das *Silbersalz* $AgO,C_4H_5(S_2O_2)O$, durch Neutralisiren einer freien Lösung der Säure mit kohlensaurem Silberoxyd und Eindampfen der Lösung im Vacuum und unter Lichtabschluss dargestellt. Es krystallisirt in harten, stark glänzenden Blättchen, die sich auch bei vollkommenen Lichtabschluss etwas schwärzen, in Wasser ziemlich schwer löslich (gef. 53,44 Ag; ber. 53,72 Ag.) — Das *Kupfersalz* $CuO,C_4H_5(S_2O_2)O$ durch genaues Ausfällen des Barytsalzes mit einer Kupfervitriollösung erhalten. Grüne Lösung, die sich unverändert nur im Vacuum eindunsten lässt und dann eine blassgrün gefärbte krystallinische Kruste bildet, die über Schwefelsäure getrocknet, offenbar unter Verlust von Krystallwasser, intensiv grün wird (gef. 25,47 Cu; ber. 25,42 Cu). Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, zerfliesslich. Beim Concentriren seiner wässrigen Lösung im Wasserbade stösst es übelriechende Dämpfe aus.

Die *freie äthylschweflige Säure.* Durch genaue Zersetzung des Barytsalzes durch Schwefelsäure und Eindampfen des Filtrats im Vacuum gewonnen, bildet einen dicken Syrup, schmeckt angenehm sauer, und ist in Wasser in jedem Verhältnisse löslich.

Setzt man die freie Säure tropfenweise zu Salpetersäure von 1,4 spec. Gew., so findet eine ruhige Oxydation statt. Nachdem die Bildung salpetriger Säure aufgehört hat, wird die Flüssigkeit noch einige Zeit gekocht und dann im Wasserbade zum Syrup concentrirt. Nimmt man letzteren mit Wasser auf, so bleibt eine nicht unbedeutende Menge einer öligen, bald krystallinisch erstarrenden Substanz zurück, die der Verf. wegen Mangel an Material nicht genauer untersuchen konnte. Die filtrirte Lösung enthält Aethylschwefelsäure (durch Analyse des Barytsalzes nachgewiesen).

Der Verf. glaubt, dass die grosse Leichtigkeit, mit welcher die äthylschweflige Säure durch Oxydation in Aethylschwefelsäure übergeht, der Ansicht Kolbe's über die Constitution der letzteren eine sehr feste Stütze giebt. Es unterliegt danach keinen Zweifel, dass die beiden Säuren in demselben Verhältnisse zu einander stehen, wie die schweflige Säure zur Schwefelsäure, beide müssen eine analoge Constitution haben. Da nun die äthylschweflige Säure entschieden der

Aethylkohlensäure (Propionsäure) analog constituirt ist, so muss nothwendig auch die Aethylschwefelsäure von der zweibasischen Schwefelsäure in derselben Weise deriviren, wie sich die Propionsäure von der Kohlensäure ableitet, d. h. durch Substitution eines extraradicalen Sauerstoffatoms durch Aethyl. (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 139. Hft. 3. S. 364. September 1866.*)

Ueber einige neue Abkömmlinge der Valeriansäure,

von John Clark und R. Fittig.

1. *Bromvaleriansäure.* Zur Darstellung dieser Säure wurde reine von Wasser befreite Valeriansäure mit wasserfreiem Brom in zugeschmolzenen Röhren so lange auf 120—130° erhitzt, bis die Farbe des Broms verschwunden war. Aus dem schwach gelblich öligem Producte wurde hierauf durch einen trockenen Luft- oder Kohlensäurestrom die Bromwasserstoffsäure entfernt, und dann ersteres der Destillation unterworfen. Hierbei zersetzt sich indess die Bromvaleriansäure vollständig schon unter 200°. Es folgt hieraus, dass die Angaben Cahours über die Destillirbarkeit der Bromvaleriansäure (*Centralbl. 1862. S. 806*) irrig sein müssen, dagegen können die Verff. alle Angaben Borodine's in Bezug auf die Bromvaleriansäure bestätigen. (Vergl. auch die vorläufige Mittheilung der Verff. über diesen Gegenstand, *Centralbl. 1866. S. 334*).

2. *Amidovaleriansäure.* In der Bauchspeicheldrüse der Ochsen hat Gorup Besanez einen Stoff gefunden, der seiner Analyse zufolge $C_5H_{11}NO_2$ zusammengesetzt war, und den er für das dem Leucin homologe bis dahin noch unbekannte Glied der Glykokollreihe hielt, obwohl die geringe Menge, die er erhielt, ihm ein gründlicheres Studium der Verbindung unmöglich machte. Wenn diese Substanz nun wirklich das dem Leucin homologe Glied der Reihe ist, so muss sie sich der Analogie nach auch bei der Einwirkung von Ammoniak auf Bromvaleriansäure bilden, und so leicht in einer grösseren Menge zu erhalten sein. Zu diesem Ende wurde Bromvaleriansäure mit überschüssigem ganz concentrirtem wässrigem Ammoniak 24 Stunden lang in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt, darauf das überschüssige Ammoniak durch Erwärmen verjagt und die rückständige Flüssigkeit auf dem Wasserbade so lange mit Bleioxydhydrat digerirt, als noch Ammoniak entwich. Darauf wurde vom Bromblei abfiltrirt, das gelöste Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt und das Filtrat im Wasserbade zur Syrupsconsistenz verdunstet. Beim Erkalten erstarrte der Rückstand zu einer hellbraunen krystallinischen Masse von unreiner Amidovaleriansäure. Diese wurde auf einem Filter so lange mit einem Gemische von gleichen Theilen Alkohol und Aether gewaschen, bis sie vollständig farblos war, und darauf aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Amidovaleriansäure $C_5H_{11}NO_2$ (gef. 50,83 C, 9,77 H, 12,43 N; ber. 51,28 C, 9,40 H, 11,97 N) krystallisirt aus Alkohol in farblosen

Blättchen, die so lange sie in der Flüssigkeit sind durchsichtig und wasserklar erscheinen, getrocknet aber weiss und fast undurchsichtig sind und dann dem Leucin sehr ähnlich sehen. Unter dem Mikroskope erscheinen die Krystalle als sehr flache monoklinische Prismen. Aus der wässrigen Lösung erhält man bei freiwilligem Verdunsten grössere, aber nicht scharf ausgebildete Krystalle. Die Säure ist in Wasser leicht löslich, fast unlöslich in kaltem Alkohol und in Aether, schwer löslich in siedendem Alkohol. Ihre wässrige Lösung reagirt nicht auf Lakmuspapier. Beim Erhitzen verflüchtigt sie sich, ohne vorher zu schmelzen, und sublimirt in schneeflockenähnlichen Massen bei vorsichtigem Erhitzen, wie es scheint, ganz ohne Zersetzung. Bei raschem Erhitzen setzen sich oberhalb der festen Substanz stark alkalisch reagirende Tröpfchen ab, die unzweifelhaft Butylamin sind. Kalte Natronlauge lässt die Verbindung unverändert und entwickelt kein Ammoniak.

Verbindungen der Amidovaleriansäure mit Säuren. 1. *Salzsaure Amidovaleriansäure*, $C_5H_{11}NO_2$, HCl erhält man durch Auflösen der Amidosäure in verdünnter Salzsäure und Eindunsten. Der Rückstand wird mit Aether gewaschen, und aus Wasser umkrystallisirt. Bei freiwilligem Verdunsten über Schwefelsäure erhält man grosse durchsichtige Tafeln, die an der Luft sich nicht verändern, in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether unlöslich sind. Platinchlorid bewirkt in der concentrirten wässrigen oder alkoholischen Lösung keine Fällung (gef. 38,67 C, 8,08 H, 23,21 Cl; ber. 39,09 C, 7,81 H, 23,13 Cl).

2. *Salpetersaure Amidovaleriansäure* $C_5H_{11}NO_2$, HNO_3. Wie die vorige Verbindung mittels sehr verdünnter Salpetersäure erhalten. Strahlig-krystallinische Masse, die an der Luft nicht zerfliesst, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Erhitzen schmilzt das Salz und zersetzt sich dann mit grosser Heftigkeit, wodurch eine genaue Elementaranalyse unmöglich wurde.

Verbindungen der Amidovaleriansäure mit Metallen. Das *Kupfersalz* $Cu(C_5H_{10}NO_2)_2$ erhält man, wenn man eine Lösung der Amidosäure mit neutralem essigsaurem Kupfer versetzt. Die Lösung färbt sich sofort tiefblau, und scheidet nach einiger Zeit das Kupfersalz in Krystallen ab. Dieselben bestehen aus durchsichtigen Schuppen, sind schwer löslich in heissem Wasser, unlöslich in kaltem und in Alkohol (gef. 40,21 C, 6,29 H, 21,36 Cu; ber. 40,62 C, 6,77 H, 21,46 Cu). — Das *Silbersalz* Ag, $C_5H_{10}NO_2$ entsteht beim Erkalten als kugliges Krystallaggregat, wenn man eine heisse Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber und einigen Tropfen Ammoniak versetzt. In kaltem Wasser ist das Salz fast unlöslich, in heissem schwer löslich, am Lichte färbt es sich grau (gef. 47,78 Ag; ber. 48,21 Ag).

Von der Verbindung von Gorup-Besanez unterscheidet sich die Amidovaleriansäure dadurch, dass erstere vor dem Sublimiren schmilzt, und letztere sublimirt ohne zu schmelzen. Ferner beschreibt Gorup-Besanez die Verbindungen seines Körpers mit Salzsäure und Salpetersäure als zerfliessliche Massen, während die von den Verff. untersuchten Salze luftbeständig sind. Dennoch halten die Verff. beide Substanzen

für identisch und vermuthen, dass diese Differenzen in geringen Verunreinigungen liegen mögen, von denen Gorup-Besanez seine Substanz nicht befreien konnte, da ihm ein zu geringes Quantum davon zu Gebote stand.

3. *Oxyvaleriansäure* (Valerolactinsäure). Die Verff. haben dieses noch fehlende Glied der Milchsäurereihe mittels der Bromvaleriansäure dargestellt, wie Perkin und Duppa die Glykolsäure aus der Bromessigsäure erhielten. Bromvaleriansäure wurde mit Wasser übergossen, etwas mehr als die zur Wegnahme des Broms erforderliche Menge frisch gefällten Silberoxyds zugesetzt und das Ganze zum Sieden erhitzt. Die Zersetzung erfolgte rasch und war nach kurzer Zeit beendigt. Das Filtrat von Bromsilber wurde nach Entfernung des gelösten Silbers mittels Schwefelwasserstoff auf dem Wasserbade fast zur Trockne verdunstet, um die Valeriansäure, welche der angewandten Bromvaleriansäure beigemengt war, mit den Wasserdämpfen zu verjagen. Ganz gelingt dies indess nur, wenn man ganz zur Trockne bringt, den Rückstand wieder in Wasser löst und nochmals eindunstet. Da man indess auf diese Weise nicht unerhebliche Verluste an neuer Säure erleidet, die sich auch schon unter 100° verflüchtigt, so ist es besser, die Flüssigkeit nur ziemlich weit zu concentriren und die kleine Menge der zurückbleibenden Valeriansäure durch Neutralisiren des Rückstandes mit einer Base und durch Umkrystallisiren des gebildeten Salzes zu entfernen. Am geeignetsten hierzu ist der Kalk, weil das oxyvaleriansaure Calcium viel weniger in Wasser löslich ist, als das valeriansaure, und in Alkohol unlöslich ist. Neutralisirt man also die ziemlich weit abgedampfte Flüssigkeit mit reinem kohlensauren Kalk, und wäscht das beim Erkalten auskrystallisirende Salz wiederholt mit heissem Alkohol, so erhält man in der Regel schon nach einmaligem Umkrystallisiren dieses Salz in völlig reinem Zustande. Daraus lässt sich leicht das Zinksalz und aus diesem die freie Säure erhalten, wenn man es, in Wasser gelöst oder suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das bis zum Syrup eingeengte Filtrat der freiwilligen Verdunstung über Schwefelsäure überlässt. Man erhält hieraus die reine Oxyvaleriansäure in grossen rectangulären Tafeln, die völlig farblos und durchsichtig sind und an der Luft nicht zerfliessen. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich, schmilzt bei 80° und erstarrt beim Erkalten erst nach einiger Zeit wieder. Schon bei 100° verflüchtigt sie sich im Luftbade langsam, aber vollständig und wie es scheint ohne Zersetzung. Die Analyse ergab die Formel $C_5H_{10}O_3$ (gef. 50,72 C, 8,49 H; ber. 50,85 C, 8,47 H).

Oxyvaleriansaures Calcium $Ca(C_5H_9O_3)_2 + 1^1/_2H_2O$, dessen Darstellung bereits oben beschrieben ist, kann nicht in deutlichen Krystallen erhalten werden. Es ist in heissem Wasser leichter löslich als in kaltem, in Alkohol selbst in siedendem unlöslich. Das Salz enthält ursprünglich wahrscheinlich $2H_2O$, von denen es aber $^1/_2H_2O$ über Schwefelsäure rasch verliert. Proben, welche nur 1—3 Tage über Schwefelsäure gestanden hatten, verloren 10 p. c. Wasser. Die Formel $Ca(C_5H_9O_3)_2 + 2H_2O$ verlangt 11,61 p. c. Bei 150° geht

alles Wasser fort. — Das *Zinksalz* $Zn(C_5H_9O_3)_2$ scheidet sich in voluminösen Krystallmassen ab, wenn man die concentrirte Lösung des Calciumsalzes mit einer eben solchen von neutralem Chlorzink versetzt. Es bildet ebenfalls keine schönen Krystalle, ist schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (gef. 39,73 C, 6,25 H, 22,12 Zn; ber. 40,13 C, 6,02 H, 21,74 Zn). — Das *Natriumsalz*, $Na,C_5H_9O_3$, erhält man, wenn man die concentrirte Lösung des Calciumsalzes mit kohlensaurem Natrium genau ausfällt, das Filtrat eindunstet und den Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, noch leichter in Alkohol und krystallisirt aus beiden Lösungen in warzigen Krusten (gef. 16,20 Na; ber. 16,43 Na). — Das *Silbersalz* $Ag,C_5H_9O_3$ aus der concentrirten Lösung des vorigen mit salpetersaurem Silber gefällt. Voluminöser Niederschlag, der sich in heissem Wasser unter geringer Zersetzung löst und beim Erkalten in farblosen, federförmigen Krystallen anschiesst. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heissem und färbt sich am Lichte rasch dunkel (gef. 26,74 C, 4,09 H, 48,17 Ag; ber. 26,67 C, 4,00 H, 48,00 Ag). — Das *Kupfersalz*, $Cu(C_5H_9O_3)_2 + H_2O$, fällt man aus einer concentrirten Lösung des Calciumsalzes durch neutrales essigsaures Kupfer. Dabei scheidet sich das Salz allmälig in der Kälte, rascher beim Kochen in gut ausgebildeten kleinen hellgrünen, völlig durchsichtigen Prismen ab, die bisweilen so verkürzt sind, dass sie tafelförmig erscheinen. Es ist in kaltem Wasser sehr wenig, und wenn es einmal auskrystallisirt ist, auch in heissem Wasser nur schwierig und langsam löslich. Ueber Schwefelsäure und bei 100° ändert es seine Farbe nicht und verliert kein Wasser. Bei 170° aber färbt es sich unter Verlust des Krystallwassers dunkler (gef. 20,03—19,92 Cu, 5,10 H_2O; ber. 20,10 Cu, 5,71 H_2O) (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 139. Hft. 2. S. 199. Aug. 1866.*)

Ueber das Färbende im Flussspath,

von G. Wyrouboff.

Erhitzt man Flussspath auf eine gewisse Temperatur, so entfärbt derselbe sich bekanntlich. Diese merkwürdige Erscheinung ist zuerst von Kenngott etwas näher untersucht worden, indem derselbe den dabei eintretenden Gewichtsverlust auf 0,25—0,021 p. c. bestimmte, wobei er sich jedoch um die Ursache dieses Gewichtsverlustes nicht weiter gekümmert hat. Später suchte Schaffhäutl (vergl. *Centralbl. 1860. S. 790*) den Grund des Gewichtsverlustes speciell bei dem Flussspathe von Welsendorf, in einer Anwesenheit von unterchloriger Säure und glaubte auch beim Calciniren dieses Minerals ein Sublimat von Chlorammonium erhalten zu haben. Doch hat Schrötter (*Centralbl. 1860. S 790*), der zuerst Ozon in diesem Flussspathe entdeckte, nachgewiesen, dass sich in demselben kein Chlor in flüchtiger Verbindung befinde, auch stehen die Resultate des Verf. mit denen Schaffhäutl's durchaus im Widerspruche.

Es schien dem Verf. nothwendig, zuerst genaue Gewichtsbestimmungen über den Verlust vorzunehmen. Der Flussspath von Welsendorf entfärbt sich erst bei einer Temperatur von 370°; um ihn daher zu trocknen, konnte ihn der Verf. mit Sicherheit einer Temperatur von 150° aussetzen. Das Gewicht wurde nach einer halben Stunde constant. 10 Grm. des Flussspaths hatten bei dieser Temperatur 0,004 Grm. verloren. Erhitzte man nun bis auf 370°, so betrug der Verlust durch Entfärbung noch 0,007 Grm. Doch ist auch dies noch nicht ein ganz genaues Resultat, da sich in dem Minerale etwas kohlensaurer Kalk befindet, der sich beim Erhitzen zersetzt und den Verlust dadurch vergrössert. Der Verf. zog daher den Flussspath mit einer verdünnten Säure aus, und fand hiernach den Verlust durch Calcination auf 0,002 reducirt. Der Gewichtsverlust bei anderen Varietäten schwankte zwischen 0,004 und 0,0025, wenn sie vorher eben so behandelt worden waren.

Nachdem die Hoffnung ein passendes Lösungsmittel zu finden, um die färbende Substanz zu isoliren, sich nicht erfüllt hatte, wurde zum Zwecke der Analyse folgendermaassen verfahren. Der gepulverte Flussspath kam in eine tubulirte Retorte, deren ausgezogener Hals in eine mit Kupferoxyd gefüllte 20—25 C.-M. lange Röhre einmündete, die weiterhin mit einem Chlorcalcium- und Kaliapparate verbunden war. In den Tubulus der Retorte mündete ein Rohr, welches beinahe bis zur Oberfläche des Flussspaths ging, und durch welches vollkommen getrockneter und von Kohlensäure befreiter Sauerstoff eintreten konnte. Der Sicherheit wegen wurde die Analyse in zwei Hälften getheilt. Einmal nämlich wurde der Kohlenstoff in den mit Säuren behandeltem Minerale, das andere Mal der Wasserstoff in dem vorher nicht gereinigten Flussspathe bestimmt, und zwar geschah dies deshalb, weil es der Verf. schwierig fand, grosse Quantitäten, mit denen er arbeitete, vollständig von den letzten Spuren von Salzsäure zu befreien, welche so auf die Genauigkeit der Resultate von Einfluss hätte sein müssen.

1. *Violetter Flussspath von Welsendorf.* Nach Schrötter enthält derselbe 0,02 p. c. Ozon. Nach dem Verf. verlieren 10 Grm. 0,002 Grm. an Gewicht, der Verlust beträgt also ebenfalls 0,02 p. c. Diese Uebereinstimmung liesse vermuthen, dass der Gewichtsverlust allein durch eine Entwickelung von Ozon hervorgerufen werde, aber diese Vermuthung ist unrichtig. Viele Stücke dieses Flussspaths riechen nur schwach, andere gar nicht, und trotzdem hat der Verf. bei allen diesen Varietäten einen gleichen Gewichtsverlust wahrgenommen. Andererseits kann man die Bemerkung machen, dass es besonders Stücke mit intensiver, beinahe schwarzer Farbe sind, welche den grössten Geruch besitzen. Man könnte hieraus den Schluss ziehen, dass der Geruch von der färbenden Substanz herrührt, und es kommt also darauf an, die Identität der Ursachen, welche die Färbung und welche den Geruch erzeugen, nachzuweisen. Zu diesem Zwecke hat der Verf. die Versuche von Schrötter wiederholt. (Vergl. *Centralbl. 1860. S. 790.*)

Nach Schrötter eliminirt Flussspath bei Gegenwart von Iodkalium oder Bromkalium zerrieben Iod und Brom. Mit Chlornatrium

zerrieben, bemerkt man einen deutlichen Geruch nach Chlor, und wenn man den Mörser mit einer Glasplatte bedeckt, an der sich einige Tropfen Silberlösung befinden, so sieht man einen weissen Niederschlag sich bilden. Erhitzt man den Flussspath in einer Röhre, so kann man in den Gasen mittels Iodkaliumstärkepapier Ozon nachweisen, so lange der Flussspath gefärbt bleibt, lässt man endlich die Producte der Calcination über glühende Porzellanstückchen hinweggehen, so erhält man keine Bläuung des Reactionspapiers mehr, wie dies natürlich ist, da hierdurch der Sauerstoff in den inactiven Zustand übergehen muss. Ferner hat Schönbein die Beobachtung gemacht, dass, wenn man das Mineral unter Wasser pulvert, sich oxygenisirtes Wasser bildet. Er schliesst daraus, dass es nicht Ozon, sondern Antozon ist, welches in dem Flussspathe existirt und gründet darauf eine Theorie, um den Zusammenhang zwischen Geruch und färbender Substanz zu erklären. Der Sauerstoff der Luft soll sich nämlich, indem er die organische Substanz oxydirt, wie bei der langsamen Oxydation des Phosphors gespaltet haben. Das Ozon hat sich mit der organischen Substanz zu den verschiedenen färbenden Materien verbunden und das in Freiheit gesetzte Antozon ist in dem Flussspathe hermetisch eingeschlossen geblieben. Diese Versuche Schönbein's sind endlich noch durch Meissner bestätigt worden, der noch eine neue Hypothese aufgestellt hat, um einige auffallende Umstände zu erklären. Man weiss nämlich dass oxygenisirtes Wasser nicht auf Iodkalium wirkt, wenn nicht ein „prädisponirender" Körper, wie das schwefelsaure Eisenoxydul vorhanden ist. Nachdem er nun gefunden hatte, dass Wasser, in welchem Antozon-Flussspath gepulvert worden war, nach einiger Zeit Iodkaliumkleister färbte, nahm er, um diese Anomalie zu erklären, ausser dem Ozon noch die Existenz eines gewissermaassen die Rolle des Eisensalzes spielenden Körpers in dem Flussspathe an. Um denselben nachzuweisen, verdunstete er das Wasser, das mit dem Flussspathe in Berührung gewesen war, zur Trockne und erhielt einen kaum sichtbaren Rückstand, der aufgelöst mit Rücksicht auf oxygenisirtes Wasser sich ganz wie schwefelsaures Eisenoxydul verhielt. Woraus dieser Körper bestand, hat Meissner nicht gesagt, Eisen wurde darin nicht entdeckt.

Was Schrötter's Versuche anlangt, so würde besonders der mit Chlornatrium sehr entscheidend sein, aber es ist dem Verf. nicht geglückt, ihn wiederholen zu können, auch ist es gewiss nicht ohne Grund, dass keiner der Autoren, die nach Schrötter versucht haben, die Gegenwart von Ozon in dem Welsendorfer Flussspathe nachzuweisen, von diesem Versuche sprechen, der gewiss wichtiger als alle anderen ist.

Ein weiterer Versuch Schrötter's bezieht sich auf die Entwickelung von Ozon unter dem Einflusse der Wärme. Schrötter versichert, dass beim Erhitzen auf 310° (bei welcher Temperatur der Flussspath sich noch nicht ganz entfärbt) man noch Geruch bemerkt. Pulvert man nach dem Erkalten oder während der Calcination, so sieht man das ozonometrische Papier sich bläuen. Es ist dies jedoch ein Widerspruch gegen das, was wir vom Ozon wissen. Man weiss, dass sich das Ozon bei 270° schon in inactiven Sauerstoff umwandelt, und es fragt sich

daher, wie es komme, dass es bei dem Versuche Schrötter's eine höhere Temperatur ausgehalten habe. Weiter ist es auch auffallend, dass Geruch und Färbung zusammen verschwinden. Was den Verf. anlangt, so hat derselbe niemals die Anwesenheit von Ozon constatiren können.

Die Versuche von Schönbein und Meissner haben ergeben, dass beim Pulvern von Flussspath unter Wasser Iodstärke gebläuet wird, dieselben sind aber nicht unbedingt schliessend. Auch kann der Verf. positiv versichern, dass er öfters Proben unter den Händen gehabt habe, die stark rochen, ohne diese Reaction zu geben. Aber auch das Eintreten der Reaction ist, wie gesagt, nicht unbedingt als Beweis für die Anwesenheit von Ozon anzusehen. Man kennt viele Körper, welche dieselbe sehr hübsch hervorrufen. Terpentinöl wirkt z. B. auf Iodkalium ganz wie das Wasser vom Welsendorfer Flussspath, es eliminirt Iod ohne Beihülfe von schwefelsaurem Eisenoxydul und dieser Umstand spricht gegen die Meinung, dass unbedingt Antozon in freiem Zustande in der Masse des Flussspaths eingeschlossen sein müsse.

Um den streitigen Punkt festzustellen, hat ihn der Verf. von einer anderen Seite in Angriff genommen. Flussspath, der einen starken Geruch ausgab, wurde in kleine Stückchen zerstossen und in einem Ballon 24 Stunden lang mit Aether in Berührung gelassen. Enthielt die Substanz Antozon, hermetisch in die kleinsten Fragmente eingeschlossen, so konnte der Aether keine Wirkung ausüben. Wenn aber im Gegentheile der Geruch, wie der Verf. vermuthet, von einem in die Spalten des Minerals einfiltrirten kohlenwasserstoffhaltigen Körper herrührt, so musste der Aether, indem er den fraglichen Körper auflöst, den Geruch zerstören. Der Versuch entschied zu Gunsten der letzteren Ansicht. Der Flussspath, der durch Auswaschen mit Alkohol von dem Aether befreit worden war, gab beim Zerkleinern keinen Geruch mehr aus, und der Aether hinterliess beim Verdunsten auf einem Uhrglase einen deutlichen Rückstand.

Die Analyse, die der Verf. nun auf die oben beschriebene Weise mit 100 Grm. ausführte ergab: 0,0170 C, 0,0038 H, zusammen 0,0208. Der durch Calcination bestimmte Gewichtsverlust betrug 0,0200. Es besteht daher zwischen beiden Bestimmungen eine Differenz von nur 0,0008. Beim Glühen von 100 Grm. mit Natronkalke wurde nur 0,0009. Stickstoff gefunden, eine Menge, die so gering ist, dass man sie den Verunreinigungen des Natronkalkes zuschreiben kann. Chlor wurde in dem entfärbten Flussspathe ebenfalls nur in sehr geringer Quantität aufgefunden. Um sicher zu sein, dass nicht irgend ein Metalloxyd die Färbung erzeuge, abgesehen von der Entfärbung durch Temperaturerhöhung, wurde noch eine Analyse mit dem Flussspathe vorgenommen. Sie ergab: 0,0180 Al_2O_3, 0,0032 F_2O_3, 0,0025 FeO.

Der Welsendorfer Flussspath besitzt eine sehr intensive Fluorescenz, dieselbe verschwindet aber nach der Entfärbung, wie bei allen übrigen Flussspathvarietäten. Man muss daraus schliessen, dass diese Erscheinung von der organischen Materie abhängig ist. Auf alle Fälle scheint dem Verf. der Versuch Miller's irrig zu sein, welcher ver-

sichert, dass ein phosphorescirender Flussspath, der in Salzsäure aufgelöst und mit Ammoniak wieder niedergeschlagen wurde, seine Eigenschaft durch Temperaturerhöhung leuchtend zu werden, beibehalten habe. Die Phosphorescenz des Flussspaths ist jedenfalls eine complicirte Erscheinung, die sich nicht auf nur eine Ursache zurückführen lässt. So viel ist sicher, dass sie nicht durch Verbrennung hervorgerufen wird, da sie auch in einer Wasserstoffatmosphäre sichtbar ist.

2. *Dichromatischer Flussspath von Cumberland.* Derselbe phosphorescirt mit violettem Lichte, und die Erscheinung tritt bei niedrigerer Temperatur auf, als bei dem Welsendorfer Flussspathe. Er entfärbt sich auch bei niedrigerer Temperatur als letzterer. 100 Grm. enthielten 0,009 C, 0,002 H, zusammen 0,011. Der Gewichtsverlust beim Calciniren betrug 0,010. Die Differenz also 0,001. 1 Grm. des Flussspaths enthielt 0,0031 Grm. F_2O_3.

3. *Gelber Flussspath von Durham.* Schwach mit gelblich grünem Lichte phosphorescirend, er entfärbt sich sehr leicht. Die Analyse ergab: 0,0076 p. c. C, 0,0022 p. c. H, zusammen 0,0098. Die Bestimmung des Gewichtsverlustes ergab 0,010 p. c,

4. *Violetter Flussspath von Schneeberg.* Die Farbe des dem Verf. zu Gebote stehenden Würfels war sehr ungleich. Beim Zerkleinern des Krystalls bemerkte man fast farblose Zonen. Er war schwach dichromatisch. Phosphorescenz schwach mit violettem Lichte. Bei der Calcination decrepitirte er lebhaft. Gefunden wurde 0,0144 C, 0,0038 H, zusammen 0,0182. Die Calcination ergab einen Gewichtsverlust von 0,0300 p. c. Die Differenz beträgt daher 0,0118. Dieselbe ist so beträchtlich, weil einmal, wie gesagt, der Flussspath stark decrepitirte und dann, weil die färbende Substanz so ungleich vertheilt war. Ein Grm. enthielt 0,0065 Fe_2O_3.

Grüner Flussspath von Beaujolais. Intensive Phosphorescenz mit violettem Lichte. Die Analyse von 150 Grm. ergab 0,0095 C, 0,0025 H, zusammen 0,0120. Gewichtsverlust beim Calciniren 0,0150. Differenz beider Bestimmungen 0,003. Ein Grm. enthielt 0,0065 F_2O_3.

Blauer Flussspath von Lichtenberg. Phosphorescenz schwach mit grünem Lichte. Gefunden: 0,0147 C, 0,0027 H, zusammen 0,0174. Gewichtsverlust durch Calcination 0,0200. Differenz 0,0026. Ein Grm. enthielt 0,002 Fe_2O_3 und 0,0015 FeO.

Compacter Flussspath von Andreasberg. Diese Varietät ist bemerkenswerth, weil jede Spur von Krystallisation an ihr verschwunden ist. Sie bildet einen Felsen, den man stets angeführt hat, um den vulkanischen Ursprung des Flussspaths nachzuweisen. Das äussere Ansehen des Flussspaths von Andreasberg ähnelt dem des Feuersteins, stellenweise sieht man rothe oder grüne Flecken, die Hauptmasse zeigt jedoch ein schmutziges Grau. Er entfärbt sich sehr langsam nach längerer Calcination an der Luft bei höherer Temperatur. Die Dichte des Andreasberger Flussspaths ist sehr hoch, weshalb der Verf. die Gegenwart von viel Thonerde und Kieselsäure darin vermuthete, die Analyse hat jedoch nur Spuren davon nachgewiesen. Kenngott fand als Minimum bei 60 Flussspathvarietäten das spec. Gew. 3,1547, als

Maximum 3,1914. Der Verf. fand bei dem Andreasberger Flussspath 3,947.

Wahrscheinlich ist dieser Flussspath während oder nach seiner Bildung dem Einflusse eines mächtigen Agens ausgesetzt gewesen, vermuthlich des Feuers. Dasselbe hat die färbende Substanz zerstört und nur den Kohlenstoff zurückgelassen. Ist dem so, so müssen wir eine gegen den Wasserstoff relativ viel grössere Menge Kohlenstoff in diesem Flussspathe finden. Die Analyse ergab: 0,0230 C, 0,0034 H, zusammen 0,0264. Directer Glühverlust 0,0250. Differenz 0,0014. 1 Grm. enthielt 0,0065 Fe_2O_3, 0,007 FeO. Trotz einer sehr langen Calcination im Sauerstoffstrome waren dennoch einige nicht entfärbte Stellen noch übrig, so dass das Resultat nur ein annäherndes ist.

Weisser Flussspath von Cumberland. Derselbe erleidet durch Calcination keinen Gewichtsverlust und enthält weder Kohlenstoff noch Wasserstoff. Er zeigt keine Phosphorescenz. 1 Grm. enthielt 0,0065 Fe_2O_3, 0,0035 FeO.

Aus der vorliegenden Arbeit zieht der Verf. folgende Schlüsse: 1. Der Flussspath ist auf wässrigem Wege gebildet worden. 2. Die Substanzen, welche den Flussspath färben, sind verschiedene kohlenwasserstoffhaltige Materien, die wahrscheinlich aus dem bituminösen Kalke herstammen, der zu der Bildung des Flussspaths mitgewirkt hat. 3. Der Geruch des Flussspaths von Welsendorf rührt von einer ebensolchen organischen Substanz her, welche sich in den Spalten des Minerals abgelagert hat. 4. Die Phosphorescenz ist das Resultat der Zersetzung der färbenden Substanz und hat mit dem Fluorcalcium selbst nichts zu thun. (*Bull. de la Soc. Chim. Mai 1866. p. 334.*)

Ueber die Bildung secundärer Monamine aus der Phenyl- und Toluylreihe,

von G. DE LAIRE, GIRARD und CHAPOTEAUT.

Die Synthese des Diphenylamins und Phenyltoluylamins ist bis jetzt noch nicht in glatter Weise geglückt. Die Bildung des Anilinblaus aus Rosanilinsalzen und Anilin, wobei sich eine im Verhältnisse zu dem gebildeten Blau stehende Menge Ammoniak entwickelt, hat A. W. HOFMANN nach folgender Gleichung erklärt:

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_4H\\C_{14}H_6H\\C_{14}H_6H\end{matrix}\right\}N_3 + 3\left\{\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C_{12}H_4C_{12}H_5\\C_{14}H_6C_{12}H_5\\C_{14}H_6C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N_3 + 3\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

wonach also das Phenyl den Wasserstoff im Rosanilin substituirt.

Die Leichtigkeit, mit welcher diese Reaction vor sich geht, hat die Verff. auf den Gedanken gebracht, zur Darstellung des Diphenylamins Anilin auf Anilinsalze wirken zu lassen, wobei sie die Reaction sich nach folgender Gleichung verlaufend dachten:

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left\{\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N + \left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Der Versuch hat diese Erwartung vollkommen bestätigt. Die Reaction geht von Statten, wenn man schwefelsaures, salzsaures, salpetersaures, phosphorsaures, arsensaures Anilin, oder die Verbindungen des letzteren mit den Chloriden von Zink, Zinn, Calcium oder Quecksilber anwendet. Am passendsten fanden jedoch die Verff. das salzsaure Anilin.

Diphenylamin. Man erhitzt in einem langhalsigen, mit einer Condensationsröhre versehenen Ballon $1^1/_2$ Aeq. reines Anilin mit 1 Aeq. seines salzsauren Salzes bei einer Temperatur zwischen 210—240°. Das Diphenylamin fängt sich zu bilden an, noch ehe diese Temperatur erreicht ist, gleichzeitig entwickelt sich Ammoniak. Verlängert man die Reaction 30—35 Stunden, so erhält man ungefähr den 5. Theil des Gewichts vom angewandten Anilin an Diphenylamin. In einem geschlossenen Gefässe und bei 4—5 Atmosphären Druck geht die Bildung des Diphenylamins schneller und in grösserer Menge von statten. In jedem Falle besteht das Product aus salzsaurem Diphenylamin und Anilin und aus freiem Anilin und Farbstoffen, je nachdem man in offenen oder geschlossenen Gefässen gearbeitet hat, in grösserer oder geringerer Menge.

Um das Diphenylamin aus diesem Gemische zu isoliren, behandelt man letzteres mit Salzsäure, die mit dem 20—30fachen ihres Gewichtes warmen Wassers verdünnt ist. Da das salzsaure Diphenylamin durch Wasser zersetzbar ist, so schwimmt nach einiger Zeit die abgeschiedene Base in geschmolzenem Zustande auf der Oberfläche, und erstarrt beim Abkühlen. Mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether oder Benzin befreit von den Farbstoffen, die darin unlöslich sind, und nach einmaliger Destillation erhält man eine weisse Masse, die bei 310° siedet.

Das *Ditoluylamin* wird ganz genau wie die vorige Verbindung dargestellt und gereinigt. Die Base krystallisirt, ist vollkommen weiss und siedet bei 355—360°. Mehrere Verbrennungen haben die Verff. zu der Formel $C_{28}H_{15}N$ geführt. Dieser neue Körper bietet in seinen Reactionen grosse Analogien mit dem Diphenylamin dar. Wie dieses verbindet er sich mit Säuren zu sehr unbeständigen, schon durch Wasser zersetzbaren Verbindungen. Befeuchtet man die Krystalle der Base mit Salpetersäure, so färben sie sich gelb, wodurch sie sich von dem Diphenylamin unterscheiden.

Phenyltoluylamin. Diese schon durch A. W. Hofmann erhaltene Base muss entstehen, wenn man Anilin auf salzsaures Toluidin, oder Toluidin auf salzsaures Anilin einwirken lässt. Die Darstellung und Reinigung dieses Körpers geschieht wiederum nach denselben Regeln, nach denen die beiden vorhergehenden Basen erhalten wurden, bis auf den Unterschied, dass das durch Krystallisation gereinigte Product noch der fractionirten Destillation unterworfen werden muss. Bei der Reaction von Anilin auf salzsaures Toluidin, und besonders bei der Reaction von Toluidin auf salzsaures Anilin besteht das gereinigte Product aus einem Gemische von Diphenylamin, Phenyltoluylamin und Ditoluylamin, die sich indess durch fractionirte Destillation nur mit grosser Schwierig-

keit von einander trennen lassen, da ihre Siedepunkte nur 25—30° von einander differiren. Das reine Phenyltoluylamin siedet bei 330° und seine Analyse führte zu der Formel $C_{26}H_{13}N$.

Setzt man bei der Darstellung aller der genannten Basen die Erwärmung zu lange fort, so vermindert sich die Ausbeute an secundären Monaminen, und es bilden sich Producte, deren Siedepunkt über dem des Quecksilbers liegt, und die wahrscheinlich aus tertiären Monaminen des Anilins und Toluidins bestehen. (*Compt. rend. T. 63. p. 91. Juillet 1866.*)

Oxydation zweiatomiger Alkoholradicale durch übermangansaures Kali,

von P. Truchot.

Aethylen und seine Homologen entfärben eine Lösung von übermangansaurem Kali und lassen Säuren aus der Fettreihe entstehen.

Aethylen. Man bringt in ein mit Aethylen gefülltes Gefäss eine wässrige Lösung von übermangansaurem Kali, die circa 12—14 Grm. dieses Salzes auf ein Liter Gas enthält, und schüttelt öfters um, indem man nach jedem Mal Umschütteln in kaltes Wasser taucht, um Erwärmung zu vermeiden. Es entsteht in dem Gefässe ein leerer Raum und die Flüssigkeit entfärbt sich vollständig. Nach dem durch Filtration das gebildete Mangansesquioxyd getrennt worden ist, wird die kaum alkalische Flüssigkeit concentrirt und mit überschüssiger Weinsäure destillirt. Letztere erzeugt zuerst ein geringes Aufbrausen von Kohlensäure, das um so weniger beträchtlich ist, je mehr man für Abkühlung Sorge getragen hat. Das Destillat ist sauer, und zeigt alle Eigenschaften von Ameisensäure: Krystallisation des Bleisalzes, Reduction von salpetersaurem Silber und von Quecksilberchlorid. Essigsäure konnte nicht entdeckt werden.

Propylen auf ähnliche Weise behandelt, giebt Ameisensäure und Essigsäure. Die Abwesenheit der dem Kohlenwasserstoff entsprechenden Säure konnte constatirt werden.

Amylen mit übermangansaurem Kali geschüttelt giebt Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure. Letztere, an ihrem Geruche erkennbar, war nur in geringem Grade in dem Gemische vorhanden. Nachdem die Säuren durch Weinsäure isolirt worden waren, wurden sie destillirt und die ersten und letzten Antheile getrennt aufgefangen. Die anderen Portionen gaben mit Soda gesättigt nach dem Verdunsten Krystalle, die dem essigsauren Natron ähnlich sahen, aber nach einiger Zeit deliquescirten. Sie wurden mit einer Lösung von salpetersaurem Silber gekocht, und es wurde ein Silbersalz erhalten, dessen Analyse einem Gemenge von essigsaurem und propionsaurem Silber, letzteres zu circa 25 p. c. darin, entsprach.

Um diese Oxydationen auszuführen, hat sich Verf. des krystallisirten übermangans. Kalis bedient. Wenn dieses Salz 1 Aeq. Kali verliert,

giebt es gerade genug Sauerstoff ab, um ein Aeq. fette Säure zu bilden, woraus sich die Neutralität der Flüssigkeit nach der Oxydation erklärt. Wendete man übermangansaures Kali mit einem Ueberschusse von Kali an, so würde das Resultat nicht ganz das gleiche sein, da man weiss, dass übermangansaures Kali zwar auf die freie Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure etc. ohne Einwirkung ist, dass aber Ameisensäure z. B. dieses Salz in einer alkalischen Flüssigkeit entfärbt, wobei der Kohlenstoff vollständig zu Kohlensäure verbrannt wird. (*Compt. rend. T. 63. p. 274. Août. 1866*).

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Einwirkung von Manganhyperoxyd auf Kupferlösungen, von Werner-Schmid. Nach Thénard setzt sich Wasserstoffhyperoxyd mit Kupferoxyd um nach der Gleichung: $CuO + HO_2 = CuO_2 + HO$. Da nun nach Schönbein die Oxyde vieler Metalle ebenfalls activen, die einen + die anderen —O enthalten, und da nach Böttger die Hypochlorite auf Cu-Lösungen denselben Effect wie HO_2 ausüben, so lag die Vermuthung nahe, es möchten Metalloxyde auf CuO den nämlichen oxydirenden Einfluss haben, und das + O des HOO nicht als solches, sondern in —O umgewandelt wirken, also alle Antozonide durch CuO bestimmt —O ausgeben, wogegen die Ozonide dieses direct vermöchten. Mit Blei und Mangansuperoxyd gelingen in der That diese Versuche, wie sie mit Wasserstoffsuperoxyd gelangen. Beim Schütteln einer stark verdünnten Kupfersulphatlösung mit chlor- und natronfreiem Manganhyperoxyd (als Hydrat oder wasserfrei) bringt man es leicht dahin, alles Kupfer aus Lösung zu bringen. Die Digestion muss der Eigenschaften der entstehenden Kupferverbindung halber in der Kälte geschehen. Es ist Kupferhyperoxyd entstanden, was sich aus dem Brausen des mit Wasser übergossenen gewaschenen Rückstandes bei Zusatz weniger Tropfen verdünnter Schwefelsäure ergiebt, und im Filtrate befindet sich Mangansulphatlösung. Wiederholte quantitative Bestimmungen haben dem Verf. ergeben, daa ein Aeq. CuO und 1 Aeq. MnO_2 in Wechselwirkung treten. *(Journ. f. prakt. Chem. Bd. 98. Hft. 3. S. 136. 1866.)*

Redaction: Dr. **Rud. Arendt**.

ANZEIGER.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Anzeige über Apothekeneinrichtungen.

Um den Herren Pharmaceuten der Zollvereinsstaaten, welche Apotheken neu einrichten oder schon bestehende renoviren wollen, den Bezug von hier aus (bis zum Anschluss) zu erleichtern, bin ich bereit, bei vollständigen Einrichtungen in Glas-, Porcellan- und Holzgefässen die Versteuerung selbst zu übernehmen, und zwar gegen Vergütung von 2 Ngr. = 10 Kr. ö. W. per Stück Glasgefäss; $2^1/_2$ Ngr. = $12^1/_2$ Kr. ö. W. per Stück Porcellanbüchse und $^1/_4$ Ngr. = $1^1/_2$ Kr. ö. W. per Stück Holzbüchse, der nebst frachtfreien Lieferung zu Wasser nach: Altona, Berlin, Dessau, Dresden, Hamburg, Harburg, Kiel, Lauenburg, Leipzig, Lübeck, Lüneburg, Magdeburg, Riesa, Schwerin, Stettin, Torgau, Wismar, Wittenberge.

Hiernach kann sich ein Jeder der P. P. Herren Apotheker eine sichere Berechnung machen und versichert sein, nicht nur eine durchaus gleichförmige und correcte Schrift auf allen Standgefässen zu finden, sondern man wird auch gegen andere Bezugsquellen bei Glas- wenigstens ein Drittheil, bei Porcellan- und Holzbüchsen ein Fünftheil an Anschaffungskosten ersparen.

Der Ruf, den das böhmische bleifreie Glas besitzt, und die bedeutende Erweiterung meines, von meinem Vater unter der Firma **Wenzel Batka** zuerst in's Leben gerufenen Apothekeneinrichtungsgeschäfte, gewähren mir die Beruhigung, in Bezug der Billigkeit, geschmackvollen Ausstattung, Solidität und Einfachheit, sowie der schnellen Ausführung jeder billigen Anforderung gerecht werden zu können. Vollständige Prospecte über Apothekeneinrichtungen und chemische Geräthschaften werden auf Verlangen gratis per Kreuzband versendet.

Franz Batka in Prag, Böhmen.

In **C. W. Kreidel's** Verlag in *Wiesbaden* erschien soeben und ist durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen:

Zeitschrift für analytische Chemie.

Herausgegeben von

Dr. C. R. Fresenius.

In Quartalheften. Preis des Jahrgangs 3 Thlr.

Fünfter Jahrgang. II. Heft. Mit Holzschnitten und 2 Tafeln.

Inhalt: **Baumhauer, E. H. v.** Ueber die Elementaranalyse organischer Körper. — **Fellenberg, L. R. v.** Ueber die Zersetzung alkalihaltiger Silicate durch Chlorcalcium. — **Zabel, Otto.** Einfaches Verfahren Gasvolumina in allen möglichen Fällen, sowohl im feuchten wie trocknen Zustande zu reduciren. — **Cossa, Alph.** Ueber die Bestimmung der in der Ackerkrume enthaltenen löslichen Stoffe. — **Jacob, Emil.** Spritzflasche für riechende Flüssigkeiten. — **Warren, C. M.** Ueber ein neues Verfahren zur Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen durch Verbrennen mit Sauerstoffgas und Bleihyperoxyd. — **Derselbe.** Ueber ein neues Verfahren zur Analyse chlorhaltiger Substanzen. — **Gerlach, G. Th.** Ueber die Eintheilung des Models bei den Aräometern mit gleichgradiger Scala.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden. **Fresenius, R.** Ueber ein neues Verfahren zur Bestimmung des Fluors, namentlich auch in Silicaten. — **Meusel, Ed.** Ueber die für Chinabasen in Frage gestellte Anwendbarkeit der Stickstoffbestimmung nach Varrentrapp und Will. — Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie, von **Fresenius, Neubauer, Braun.**

Humoristisch (vom Verfasser des **Chemischen Reactionär**).

Gelehrte Untersuchungen über die Cateen

(Naturgeschichte der Nater)

nach dem natürlichsten Systeme geordnet und reichlich mit Citaten versehen von

Null zur Zweiten.

Preis geh. mit Titelvignette 5 Sgr.

Breslau. **Maruschke & Berendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 59. Neue Folge. 11. Jahrg. 7. November 1866.

Inhalt. Ueber Chlorsubstitutionsproducte des Toluols, von H. LIMPRICHT. — Die Polymeren des Acetylens, von BERTHELOT. — Ueber Dampfdichten, von CAHOURS, Bemerkungen dazu von H. SAINTE-CLAIRE-DEVILLE. — Darstellung von Aepfelessenz, nach PIÉSSE. — Einwirkung von kohlensaurem Natron auf Schwefeleisen bei hoher Temperatur, von E. KOPP.

Ueber Chlorsubstitutionsproducte des Toluols,

von H. LIMPRICHT.

In einer Mittheilung, die der Verf. voriges Jahr (vergl. *Centralbl. 1865. S. 474*) erscheinen liess, hat derselbe die Zersetzungen der Verbindung $C_7H_5Cl_3$, welche aus Chlorbenzyl und Phosphorchlorid dargestellt war, beschrieben. Die Fortsetzung dieser Untersuchung mit dem isomeren Trichlortoluol stiess indess auf beträchtliche Schwierigkeiten, weil das mit Chlor behandelte Toluol ein Gemenge einer grossen Anzahl von Verbindungen ist, von welchen sich nur wenige bisher in vollkommener Reinheit abscheiden lassen. Es ist dies erklärlich, seitdem man durch FITTIG, BEILSTEIN und KEKULÉ weiss, dass das Toluol Methylbenzol ist.

Die zu diesen Versuchen dienenden Chlorsubstitutionsproducte waren schon vor $1^1/_2$ Jahren durch Einleiten von trockenem Chlor in reines Toluol dargestellt worden. Das Toluol befand sich in nicht gekühlten Retorten, so dass ein Gemenge der in der Kälte und in höherer Temperatur (durch die Reaction selbst herbeigeführt) sich bildenden Producte entstehen musste. Die Trennung geschah durch fractionirte Destillation, zu Anfang bei gewöhnlichem Luftdrucke, bis das Auftreten grösserer Mengen Salzsäure eine bedeutende Zersetzung andeutete, was etwa bei 230–240° der Fall war, dann wurde entweder im luftverdünnten Raume, oder auch, ohne die Zersetzung zu berücksichtigen, bei gewöhnlichem Luftdrucke weiter destillirt; einige Male

behandelte auch der Verf. die höher siedenden Producte vor der Destillation mit weingeistigem Natron, welches unter starker Wärmeentwickelung viel Chlornatrium lieferte. Bei der Destillation im luftverdünnten Raume konnte der Verf. verschiedene Verbindungen abscheiden, welche bei der Destillation bei mittlerem Luftdrucke oder mit weingeistigem Natron zerstört wurden; doch war jene Operation zu zeitraubend, um sie ausschliesslich anzuwenden.

I. C_7H_7Cl. Der zwischen 150° und 190° siedende Theil der Substitutionsproducte des Toluols enthält die Verbindungen Chlortoluol $C_6H_4Cl(CH_3)$, und Chlorbenzyl $C_6H_5(CH_2Cl)$, die sich aber wegen ihrer nahe liegenden Siedepunkte durch fractionirte Destillation nicht vollständig trennen lassen. Man kann aber das *Chlortoluol* leicht auf andere Weise vom Chlorbenzyl trennen. Letzteres wird nämlich von den meisten Reagentien verändert, welche das Chlortoluol unangegriffen lassen. Nach dem Erhitzen mit Wasser auf 200°, mit weingeistigem Ammoniak auf 100°, mit Natriumalkoholat auf 150, mit weingeistigem Natriumsulphhydrat oder Schwefelnatrium auf 150° ist alles Chlorbenzyl zersetzt, während die ganze Masse des Chlortoluols durch Zusatz von Wasser aus der weingeistigen Lösung abgeschieden wird, und dann durch fractionirte Destillation leicht auf constanten Siedepunkt zu bringen ist. Beim Erhitzen mit Wasser auf 200° liefert ein so gereinigtes Chlortoluol ein durch Silberlösung nicht trübe werdendes Wasser. Reines Chlortoluol siedet bei 164° * und besitzt bei 14° das spec. Gew. 1,080. Die Analyse ergab 66,4 C, 5,4 H, 27,7 Cl. Die Formel C_7H_7Cl fordert: 66,4 C, 5,5 H, 28,1 Cl.

Natrium zerlegt in der Wärme Chlortoluol in Toluol und ölige Producte, die gegen 300° und darüber sieden. Benzyl wird nicht erhalten. Chlortoluol über erhitzten Natronkalk geleitet, liefert ebenfalls Toluol und Producte, die sich den durch Natrium erhaltenen ganz analog verhalten. Toluylen tritt nicht auf.

Das *Chlorbenzyl* lässt sich nur durch fractionirte Destillation reinigen, wobei indess, wie natürlich, die Verbindungen mit nahe liegendem Siedepunkte (Chlortoluol und Bichlortoluol) sich nicht ganz vollständig entfernen lassen. In den von dem Verf. verarbeiteten Producten war es indess in so vorherrschender Menge enthalten, dass sich diese Reinigung in verhältnissmässig kurzer Zeit vollbringen liess. Es siedet bei 183° und besitzt bei 14° das spec. Gew. 1,107. Von den Umwandlungen des *Chlorbenzyls* ist die *gegen Wasser in höherer Temperatur* noch nicht bekannt. Während das Chlortoluol (und auch das Brombenzol C_6H_5Br) bei achtstündigem Erhitzen mit Wasser auf ungefähr 190° ganz unverändert bleibt, wird das Chlorbenzyl in grösster Menge nach der Gleichung $4C_7H_7Cl + 2H_2O = 4HCl + 2H_2O + C_{14}H_{14}$ (Benzyl?) $+ C_{14}H_{10}$ (Anthracen), in kleinerer Menge nach der

* Alle Siedepunkte in dieser Abhandlung sind corrigirt. Sie wurden bestimmt in derselben Retorte und mit demselben Thermometer, dessen Scala bis 300° mit Normalthermometern verglichen war.

Gleichung $2C_7H_7Cl + H_2O = C_{14}H_{14}O$ (Benzyläther) $+ 2HCl$ zerlegt. Nach der ersten Gleichung bildet das Chlor des Chlorbenzyls mit dem Wasserstoffe des Wassers Salzsäure, während der Sauerstoff des Wassers einen Theil des Wasserstoffs des Benzyls wieder zu Wasser oxydirt. Nach dieser Annahme tritt Zerlegung und Neubildung des Wassers ein, welches daher auch auf beiden Seiten der Gleichung aufgeführt ist.

Um den Versuch auszuführen, wird Chlorbenzyl in starke Röhren mit dem doppelten Volumen Wasser eingeschmolzen, und 8 Stunden im Luftbade auf ungefähr 190° erhitzt. Das farblose Chlorbenzyl hat sich dann in ein gelbes dickflüssiges Oel verwandelt, dessen Siedepunkt bei der Destillation allmälig über 300° steigt, so dass schliesslich das Thermometer entfernt werden muss. Die niedriger siedenden Producte sind Verunreinigungen des angewandten Chlorbenzyls oder Zersetzungsproducte derselben. Der Verf. konnte daraus eine ziemliche Quantität ganz reines Chlortoluol abscheiden, und ein Oel, welches sich bald an der Luft in Benzoësäure verwandelte, also wohl Bittermandelöl war, von der Zersetzung beigemengt gewesenen Bichlortoluols herrührend.

Eine grössere Menge Flüssigkeit wird zwischen 260° und 270° gewonnen, welches die Verbindung $C_{14}H_{14}$ ist, darauf wieder etwas über 310°, die aus Benzyläther besteht, und endlich geht gleichzeitig mit diesen Flüssigkeiten und in noch höherer Temperatur das krystallinisch erstarrende Anthracen über.

Die vollständige Reinigung des *Anthracens* gelingt erst nach mehrmaligem Sublimiren im Kohlensäurestrome und Umkrystallisiren aus heissem Weingeiste und Benzol. Es verändert sich dann nicht mehr am Lichte, bildet kleine weisse, perlmutterglänzende Schuppen, die bei 204—210° schmelzen (Anderson giebt 213° an, vergl. *Centralbl. 1862. S. 747*), unverändert sublimiren, sich nicht in Wasser, kaum in kaltem Weingeiste, auch schwierig in heissem absolutem Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol lösen.

Um die Identität seines Kohlenwasserstoffs mit dem Anthracen nachzuweisen, hat der Verf. ferner denselben analysirt, sowie die Pikrinsäureverbindung und das Oxanthracen dargestellt und gleichfalls analysirt, und seine Resultate mit denen von Fritsche *Centralbl. 1858. S. 178*), und von Anderson (*Centralbl. 1862. S. 747*) in Uebereinstimmung gefunden. Die Bromverbindungen des Anthracens stellte der Verf. durch Vermischen der ätherischen Anthracenlösung mit überschüssigem Brom dar. Nach 24 Stunden hatten sich lange gelbe Nadeln abgesetzt, und beim Verdunsten der abgegossenen Lösung krystallisirten davon verschiedene Nadeln heraus. Derselbe Versuch wurde einige Male wiederholt, und eine Reinigung der Producte durch Umkrystallisiren aus Weingeist versucht. Zahlreiche Analysen mit verschiedenen Krystallisationen angestellt, lieferten Zahlen, welche sich nicht auf einfache Bromsubstitutionsproducte des Anthracens zurückführen liessen, sondern auf ein verfünffachtes Molekül des Anthra-

cens $C_{70}H_{50}$ hinwiesen. Da diese Verhältnisse schwerlich der Wirklichkeit entsprechen, so unterlässt der Verf. die Mittheilung der Zahlen.

Der zweite bei der Zersetzung des Chlorbenzyls durch Wasser erhaltene Kohlenwasserstoff *Benzyl(?)* $C_{14}H_{14}$ (gef. 91,5—92,0 C, 7,9—7,6 H; ber. 92,3 C, 7,7 H) ist eine farblose Flüssigkeit, die auch bei sehr niederer Temperatur nicht fest wird, bei 282° siedet und bei 14° das spec. Gew. 1,002 besitzt. Von concentrirter Salpetersäure wird dieser Körper nicht sehr heftig angegriffen, nach 12stündigem Kochen damit blieb beim Verdunsten der Säure ein terpentinähnlicher Körper von hell bernsteingelber Farbe, der nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen bei 100° fest wurde, sich in Wasser nicht, in kaltem Alkohol sehr schwer, in Salpetersäure, Aether und heissem Weingeiste sehr leicht löste. Er wurde beim Erwärmen auf 100° flüssig und verbrannte beim Erhitzen auf Platinblech mit Flamme ohne zu verpuffen. Beim Erhitzen mit Zinn und Salzsäure wurde er lebhaft angegriffen, nach Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff fällte Ammoniak braune harzartige Flocken, die aus weingeistiger Lösung in gleicher Form erhalten wurden, und auch mit Salzsäure und Salpetersäure nur harzartige Producte lieferten.

Als der Kohlenwasserstoff neben Brom unter eine Glocke gestellt wurde, bildete sich ein rothes Oel, welches durch Lösen in Aether und Fällen mit Weingeist gereinigt wurde. In der Kälte stellte diese Bromverbindung eine hellgelbe, harte, harzige Masse dar, bei 100° wurde sie dickflüssig. Gef. 65,1 p. c. Br. Die Formel $C_{14}H_{10}Br_4$ verlangt 64,2 p. c. Br.

Es sind jetzt drei Kohlenwasserstoffe bekannt, welche eine der Formel $C_{14}H_{14}$ entsprechende Zusammensetzung besitzen: 1. das Benzyl oder Dibenzyl, welches Cannizzaro und Rossi aus Chlorbenzyl und Natrium darstellten (*Centralbl. 1862. S. 207*), und welches Stelling und Fittig näher untersuchten (*Centralbl. 1865. S. 491*). Dieselbe Verbindung bildet sich nach Michaelson und Lippmann bei der Behandlung von Brombenzol (aus Bittermandelöl) mit Natrium (*Centralbl. 1865. S. 591*). 2. Der Körper $C_{14}H_{14}$, den Märker aus einem Gemenge von Chlortoluol und Chlorbenzyl durch Einwirkung von Zinknatrium erhalten, aber nicht weiter untersucht hat. Es ist ein nicht unzersetzt destillirendes harziges Product. 3. Der flüssige Kohlenwasserstoff des Verf., der von den beiden zuerst genannten wesentlich verschieden ist.

Das dritte bei der Behandlung des Chlorbenzyls mit Wasser bei höherer Temperatur entstehende Product ist, wie mitgetheilt, der *Benzyläther* $C_{14}H_{14}O$. Derselbe war ein farbloses, über 310° siedendes Oel, welches die Zusammensetzung des von Cannizzaro durch Erhitzen des Benzylalkohols mit geschmolzener Borsäure dargestellten Benzyläthers hatte. (Gef. 85,0—85,1 C, 7,0—7,1 H; ber. 84,8 C, 7,0 H.)

Wir kennen jetzt eine ganze Reihe von Kohlenwasserstoffen, welche aus dem einfachen und doppelten Molekül des Toluols durch Wasserstoffentziehung entstehen:

C_7H_8	Toluol	$C_{14}H_{16}$	
$C_{14}H_{14}$	Benzyl	$C_{14}H_{14}$	
C_7H_6	Toluylen	$C_{14}H_{12}$	
$C_{14}H_{10}$	Anthracen	$C_{14}H_{10}$	

Die zweite Reihe der Formeln soll nicht etwa die Moleculargrösse ausdrücken, sondern nur ein übersichtliches Bild der zwischen den Kohlenwasserstoffen stattfindenden Rotation gewähren.

Das Toluylen ist identisch mit dem von LAURENT durch Erhitzen von Schwefelbenzen gewonnenen Stilben, wie FITTIG schon vermuthet hat. Nach MÄRKER's Untersuchungen wird dasselbe in reichlicher Menge durch Destillation des Benzylsulphürs und Benzyldisulphürs gewonnen (*Centralbl. 1866. S. 166*), wodurch dessen Verwandtschaft mit dem Toluol schon festgestellt ist. Der Verf. hat es auch noch dargestellt durch Erhitzen des Chlorbenzols mit Natrium und durch Leiten des Chlorbenzyldampfes über erhitzten Natronkalk. — Ob das Toluylen C_7H_6 oder $C_{14}H_{12}$ zu schreiben sei, will der Verf. noch dahingestellt lassen, bis er die Bestimmung der Dampfdichte ausgeführt haben wird.

Auch das Anthracen gehört nach den oben beschriebenen Versuchen zu den Abkömmlingen des Toluols. Ein Anthracensulphür hat MÄRKER (*Centralbl. 1866. S. 167*) schon unter dem Namen Tolallylsulphür unter den Destillationsproducten des Benzylsulphürs und Benzyldisulphürs aufgeführt.

II. $C_7H_6Cl_2$. Von den drei Verbindungen dieser Formel $C_6H_3Cl_2(CH_3)$ (Dichlortoluol), $C_6H_4Cl(CH_2Cl)$ (Chlorbenzylchlorid), $C_6H_5(CHCl_2)$ (Chlorobenzol) ist nur die letztere bis jetzt aus Bittermandelöl und Phosphorchlorid rein dargestellt. Sie kommt auch unter den Chlorsubstitutionsproducten des Toluols vor, es ist aber dem Verf. nicht gelungen, weder diese noch die beiden anderen Verbindungen trotz wochenlang fortgesetzten Fractionirens so rein abzuscheiden, dass Siedepunkt und spec. Gew. bestimmt werden konnten. Der Verf. ist jetzt mit Versuchen beschäftigt, nach anderen Methoden eine Sonderung der verschiedenen Verbindungen $C_7H_6Cl_2$ zu bewirken.

Chlorobenzol. Ueber den Siedepunkt dieser Verbindung liegen differirende Angaben vor. CAHOURS und WICKE: 206°, ENGELHARDT: 198°, BEILSTEIN: 200,5—201,5°, weshalb der Verf. nochmals mit Chlorobenzol aus Bittermandelöl und Phosphorchlorid dargestellt und sorgfältig gereinigt eine Siedepunktsbestimmung ausführte. Nach derselben siedet es bei 207°. Das spec. Gew. bei 14° ist 1,2557.

Das Chlorobenzol ist sehr sorgfältig studirt, und der Verf. hat daher nur einige Versuche angestellt, um vorhandene Widersprüche zu lösen. Natrium soll nach WICKE nicht auf kochendes Chlorobenzol einwirken, während BEILSTEIN die Bildung eines braunen Harzes beobachtete. Siedendes Chlorobenzol wird in der That, wenn auch langsam, von Natrium zersetzt nach der Gleichung: $C_7H_6Cl_2 + Na_2 = C_7H_6$ (Toluylen) $+ 2NaCl$. Man bringt zu diesem Zwecke in kochendes, in einer kleinen Retorte befindliches Chlorobenzol nach und nach Natrium, bis es in eine braunschwarze dicke Masse verwandelt ist.

Man zieht mit Aether aus, verdunstet denselben aus dem Filtrate, und erhält so einen Rückstand, der bei der Destillation das Toluylen liefert. Diese Umsetzung des Chlorobenzols bietet darum noch besonderes Interesse, weil nach MICHAELSON und LIPPMANN das Bromobenzol bei gleicher Behandlung nicht Toluylen, sondern Toluol und Benzyl lieferte.

Leitet man die Dämpfe des Chlorobenzols über erhitzten Natronkalk, so ist das Hauptzersetzungsproduct Benzol: $C_7H_6Cl_2 + H_2O = C_6H_6 + CO + 2HCl$. Mit weingeistigem Natriumsulphhydrat entsteht eine sehr schön krystallisirende Verbindung C_7H_6S, mit deren Untersuchung gegenwärtig FLEISCHER beschäftigt ist.

Dass in den Chlorsubstitutionsproducten des Toluols wirklich Chlorobenzol enthalten ist, zeigen die folgenden Versuche. Es wurden zwischen 200 und 210° siedende Flüssigkeiten angewandt, die 42—43 p. c. Cl enthielten.

Einwirkung des Wassers bei höherer Temperatur. BEILSTEIN beobachtete das Sauerwerden seines Dichlortoluols* beim Stehen an der Luft unter gleichzeitigem Auftreten von Bittermandelölgeruch. CAHOURS konnte aus dem Dichlortoluol beim Erhitzen mit Wasser auf 130—140° keine Spur Bittermandelöl erhalten. Der Verf. hat zu wiederholten Malen Dichlortoluol mit Wasser auf 140—160° erhitzt, und fast immer, wenn auch in wechselnder Menge, Bittermandelöl daraus darstellen können, von dessen Gegenwart er sich mit Sicherheit überzeugte.

Die *Einwirkung des Alkohols* auf Dichlortoluol bei 140° ergiebt Chloräthyl und Bittermandelöl. Von dem gleichen Verhalten des Chlorobenzols (aus Bittermandelöl) hat sich der Verf. überzeugt.

In trockenem Ammoniakgase lässt sich Dichlortoluol unverändert destilliren, mit wässrigem Ammoniak auf 140° erhitzt, bilden sich Bittermandelöl und Salmiak. Vom Chlorobenzol gilt dasselbe Verhalten. Anilin scheint auf Dichlortoluol bei 100° noch nicht einzuwirken. Wird das Gemisch 12 Stunden über freiem Feuer in gelindem Sieden erhalten, so lassen sich im Rückstande reichliche Mengen von salzsaurem Anilin und Salmiak nachweisen, ferner ein braunes harziges Product, dessen ganzes Verhalten nicht zu näherer Untersuchung einladet.

Natriumalkoholat mit Dichlortoluol und Weingeist auf 140° erhitzt, gab zwischen 203 und 220° siedende Producte, aus welchem weder der Aethylbenzoläther WICKE's (*Centralbl. 1857. S. 366*) noch die Verbindung $C_7H_6Cl(C_2H_5)O$ NAQUET's (*Centralbl. 1863. S. 571*) rein dargestellt werden konnte.

Essigsaures Silber bildet mit Chlorobenzol den Essigsäure-Benzoläther $C_7H_6(C_2H_3O)_2O_2$, den WICKE zuerst beschrieb (*Centralbl. 1857. S. 366*). Der Verf. liess Dichlortoluol in ätherischer Lösung mit essigsaurem Silber 24 Stunden stehen, destillirte den Aether ab und erhitzte den Rückstand zuerst im Wasserbade, dann 1 Stunde lang auf 160—170° im Oelbade. Beim Ausziehen mit Aether und Verdunsten blieb ein dickes Oel, welches noch Chlor enthielt, zurück, aus welchem sich jedoch beim Stehen an der Luft allmälig schöne grosse Krystalle des

* Vergl. *Centralbl. 1861. S. 144*, u. *1863. S. 571.*

Essigsäure-Benzoläthers abschieden. Diese Krystalle schmelzen bei ungefähr 48°; an den aus Chlorobenzol gewonnenen beobachtete der Verf. den Schmelzpunkt 39—45°, Wicke 36°. Diese Abweichung hinsichtlich des Schmelzpunktes erklärt sich aus der leichten Zersetzbarkeit der Verbindung.

III. $C_7H_5Cl_3$. Die Theorie deutet vier Verbindungen dieser Formel an:

$C_6H_2Cl_3(CH_3)$	$C_6H_3Cl_2(CH_2Cl)$	$C_6H_4Cl(CHCl_2)$	$C_6H_5(CCl_3)$
Trichlortoluol	Dichlorbenzylchlorid	Gechlortes Chlorobenzol	Benzoësäuretrichlorid.

Unter den Chlorsubstitutionsproducten des Toluols sind sicher das Trichlortoluol und das Benzoësäurechlorid, vielleicht auch die beiden anderen Verbindungen. Man nimmt zu ihrer Darstellung die Flüssigkeit, welche bei der ersten Destillation des mit Chlor behandelten Toluols über 230° in der Retorte geblieben ist. Diese Flüssigkeit zersetzt sich bei der Destillation mit steigender Temperatur immer energischer, wobei sich viel Salzsäure entwickelt und zuletzt ein kohliger Rückstand bleibt, während der Chlorgehalt der Destillate immer grösser wird. Will man die höher siedenden Producte möglichst unverändert gewinnen, so muss man das Fractioniren im luftverdünnten Raume vornehmen, eine Operation, die indess im höchsten Grade zeitraubend ist, weshalb sie der Verf. bald wieder aufgab. Diese Zersetzung, welche die höheren Chlorsubstitute bei Destillation unter gewöhnlichem Luftdrucke erleiden, erstreckt sich indess nur auf einige derselben, wodurch die Reindarstellung anderer ermöglicht wird. Man kann sich die Reindarstellung noch dadurch erleichtern, dass man das Rohproduct nach und nach mit weingeistiger Natronlösung vermischt, welche unter starker Wärmeentwickelung und Bildung von Chlornatrium ebenfalls eine Zersetzung jener bewirkt. Auf Zusatz von Wasser fällt ein Oel, aus dem durch fractionirte Destillation zwei schön krystallisirende Verbindungen $C_7H_5Cl_3$ und $C_7H_4Cl_4$ abgeschieden werden.

Benzoësäuretrichlorid. Es bildet sich beim Erhitzen des Chlorbenzoyls mit Phosphorchlorid und Einleiten des Chlors in Chlorobenzol. Eine Untersuchung dieser Verbindung hat der Verf. schon früher geliefert (*Centralbl. 1865. S. 474*), und er hat jetzt nochmals den Siedepunkt und das spec. Gew. eines mit grösster Sorgfalt gereinigten Präparats festgestellt. Der Siedepunkt liegt bei 224° und das spec. Gew. bei 14° ist 1,380.

Wird das Benzoësäuretrichlorid über erhitzten Natronkalk geleitet, so geht in die Vorlage fast reines Benzol über: $C_7H_5Cl_3 + 2H_2O = C_6H_6 + CO_2 + 3HCl$.

Unter den Chlorsubstituten des Toluols kommen bei derselben Temperatur siedende Verbindungen vor, welche auch annähernd den der Formel $C_7H_5Cl_3$ entsprechenden Chlorgehalt (54,3 p. c.) besitzen. Ein zwischen 220 und 225° gewonnenes Destillat z. B. lieferte 51,2 p. c. Cl. Die Metamorphosen derselben zeigten, dass ihr Hauptbestandtheil Benzoësäuretrichlorid war.

Einwirkung des Wassers in höherer Temperatur. Bei mehreren

Versuchen mit Producten von verschiedenem Siedepunkte wurde auf 140—190° erhitzt. Benzoësäure war jedesmal gebildet worden, zugleich mit etwas Bittermandelöl und Chlorbenzoësäure, vom beigemengten Chlorobenzol und Tetrachlortoluol herrührend.

Absoluter Alkohol bildete bei 4stündigem Erhitzen auf 130° Chloräthyl, Benzoësäure, Benzoësäureäther und Chlorbenzoësäureäther, letzterer von der Verunreinigung mit $C_7H_4Cl_4$ herrührend. Die Einwirkung von Natriumalkoholat lieferte Producte, die der Verf. nicht hinlänglich trennen konnte, um ihre Natur festzustellen.

Wässriges Ammoniak lieferte beim Erhitzen auf 130° Salmiak, Benzoësäure, Benzamid und Benzonitril. Anilin verhält sich genau so, wie es der Verf. beim Benzoësäuretrichlorid früher beschrieben hat, und lieferte die Base $(C_6H_5)_2C_7'''H_5H\}N_2$ (vergl. *Centralbl. 1865. S. 474.*)

Trichlortoluol. Setzt man die bei 230—240° siedenden Producte des gechlorten Toluols einer niedrigen Temperatur aus, so scheiden sich schöne Krystalle ab, die durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Aether gereinigt werden. Lange glasglänzende Säulen, die bei 75—76° schmelzen und wieder erstarren, und bei 237° unzersetzt sieden. Bei 16stündigem Erhitzen mit Wasser auf 200—220° werden sie nicht im Geringsten verändert. Die Analyse ergab 43,6 C, 3,2 H, 54,4 Cl. Die Formel $C_7H_5Cl_3$ verlangt 43,1 C, 2,6 H, 54,3 Cl.

Eine dritte Verbindung der Formel $C_7H_5Cl_3$ hat NAQUET (*Centralbl. 1863. S. 112*) aus dem Toluol bei Einwirkung von Chlor erhalten, die bei 240° siedet, mit Wasser bei 200° keine Benzoësäure liefert, dagegen von weingeistiger Kalilösung schon bei 100° unter Bildung dieser Verbindung zersetzt wird. Der Verf. kann bestätigen, dass eine bei angegebener Temperatur siedende Flüssigkeit $C_7H_5Cl_3$ aus den Chlorsubstituten des Toluols abzuscheiden ist, er hat jedoch die Untersuchung derselben noch nicht so weit vollendet, dass er über ihre rationelle Formel im Klaren wäre.

IV. $C_7H_4Cl_4$. Der von dem Verf. beschriebenen Verbindung aus Chlorbenzoylchlorür und Phosphorchlorid (*Centralbl. 1865. S. 474*) ist offenbar die Formel $C_6H_4Cl(CCl_3)$ (Chlorbenzoësäuretrichlorid) beizulegen. Nach neueren Bestimmungen siedet sie bei 255°, und besitzt bei 14° das spec. Gew. 1,495.

Das *Tetrachlortoluol* $C_6HCl_4(CH_3)$ wird aus den Chlorsubstituten des Toluols ebenso wie das Trichlortoluol gewonnen. Es krystallisirt aus Aether in feinen Nadeln, die bei 96° schmelzen, bei 276,5° sieden und bei 16stündigem Erhitzen mit Wasser auf 200—220° nicht angegriffen werden. (Gef. 61,1 p. c. Cl. Die Formel verlangt 61,7 p. c. Cl.) (*Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 139. Hft. 3. S. 303. September 1866.*)

Die Polymeren des Acetylens,

von Berthelot.

Der grösste Theil der organischen Verbindungen lässt sich in zwei Fundamentalreihen gruppiren, in die fette und in die aromatische. Die Körper der letzten Reihe lassen sich sämmtlich durch theoretische Betrachtungen und selbst in einer grossen Anzahl von Fällen durch das Experiment mit dem Benzol in Beziehung bringen. Letzteres ist gewissermaassen der Schlüssel zu dem ganzen aromatischen Gebäude, und es leuchtet daher ein, welche Wichtigkeit die Synthese desselben besitzen muss.

Eine Synthese des Benzols aus den Elementen lässt sich ausführen. Durch Einwirkung von Wärme auf Alkohol erhält man, wie der Verf. früher gefunden hat, Benzol, und da man Alkohol aus ölbildendem Gase und letzteres aus seinen Elementen darstellen kann, so ist damit die Synthese des Benzols aus Kohlenstoff und Wasserstoff erwiesen. Jedoch werfen diese complicirten Reactionen kein Licht auf die Constitution des Benzols.

Seine Untersuchungen über das Acetylen haben nun den Verf. zu der Vermuthung geführt, dass dieser Kohlenwasserstoff der directe Erzeuger des Benzols sein müsse. In der That bestehen Acetylen und Benzol aus Kohlenstoff und Wasserstoff in denselben Verhältnissen und nur die Condensation ist verschieden, denn ein Ltr. Benzoldampf schliesst dieselben Elemente wie drei Ltr. Acetylen ein: $C_{12}H_6 = 3C_4H_2$. Eine erste Bestätigung dieser theoretischen Ansicht hat der Verf. schon früher bei seiner Untersuchung über die Reaction von Kupfer auf Chloroform und Bromoform bei Rothgluth gefunden. Durch Zersetzung des Chloroforms entsteht Acetylen:

$$2\,C_2HCl_3 + 6\,Cu_2 = C_4H_2 + 6\,Cu_2Cl$$

während durch Zersetzung des Bromoforms eine gewisse Menge Benzol entsteht:

$$3(2C_2HBr_3 + 6\,Cu_2) = C_{12}H_6 + 3\,(6\,Cu_2Cl)$$

Das Benzol scheint hier aus der Condensation des sich bildenden Acetylens zu entstehen. Durch die vorliegende Arbeit zeigt der Verf., dass in der That Benzol direct in grosser Quantität durch Condensation des freien Acetylens erhalten werden kann.

Wenn man Acetylen in einer gekrümmten Glasglocke bei einer dem Schmelzpunkte des Glases nahen Temperatur erhitzt, so wandelt es sich nach und nach in polymere Verbindungen um. Indem der Verf. diese Operation oft wiederholte, gelang es ihm, die Quantität der Producte soweit zu erhöhen, dass er dieselben einer ausführlichen Untersuchung unterwerfen konnte. Nach einer Reihe mühsamer Operationen erhielt er eine hinreichende Menge einer gelblichen Flüssigkeit, welche der fractionirten Destillation unterworfen wurde. Hierdurch wurde eine ganze Reihe von Kohlenwasserstoffen, Polymeren des Acetylens, erhalten (Benzol, Styrolen, fluorescirende Kohlenwasserstoffe, Reten, eine geringe Menge Naphthalin und wahrscheinlich Diacetylen), auf die

der Verf. ein anderes Mal zurückkommen will, indem er gegenwärtig nur das Benzol, das wichtigste und reichlichste Product, zu besprechen beabsichtigt.

Das gebildete Benzol beträgt ungefähr die Hälfte des ganzen Products. Es wurde an den folgenden charakteristischen Eigenschaften erkannt: Es siedete bei 80°, es besass den Geruch des Benzols, es war durch concentrirte Schwefelsäure unveränderlich und nach der Berührung mit dieser Säure unveränderlich durch Iod und nicht sofort durch Brom angreifbar. In eine Chloratmosphäre im Sonnenlichte gebracht, bildete sich schnell das Chlorür von MITSCHERLICH $C_{12}H_6Cl_6$, eine krystallisirende sehr charakteristische Verbindung. Rauchende Salpetersäure löste es vollständig in der Kälte und erzeugte Nitrobenzol, eine flüssige, in Aether vollkommen lösliche Verbindung vom Geruche der bitteren Mandeln. Dieses Nitrobenzol gab mit Essigsäure und Eisen Anilin und endlich wurde dieses Anilin durch Chlorkalk in die bekannte blaue Verbindung übergeführt. Diese Bildung von Nitrobenzol, Anilin und dem blauen Farbstoffe sind so empfindliche Reactionen, dass sie die Umwandlung von Acetylen in Benzol beim Arbeiten mit 30 oder selbst 10 C.-C. Acetylen zu zeigen gestatten, wodurch es möglich ist, diesen Fundamentalpunkt durch einen Vorlesungsversuch zu demonstriren.

Diese Thatsachen zeigen, warum die Bildung von Acetylen und Benzol durch Einwirkung von Rothgluth auf organische Substanzen, stets gleichzeitig stattfindet, und zwar findet diese Gleichzeitigkeit der Entstehung in dem Maasse statt, dass durch Hitze entstandenes Acetylen, selbst wenn es vorher durch seine Verbindung mit Kupfer hindurchgegangen ist, in allen Fällen Spuren von Benzol enthält. Es genügt 1 Ltr. dieses Gases mit 3—4 C.-C. rauchender Salpetersäure zu schütteln, um eine deutliche Menge Nitrobenzol zu erhalten, die sich in Anilin etc. umwandeln lässt. Jedoch ist die Menge des vorhandenen Benzols eine sehr geringe, da das Experiment mit weniger als $^1/_4$ Ltr. Acetylen nicht mehr gelingt. Dass das Nitrobenzol übrigens wirklich durch präexistirendes Benzol gebildet wird, erkennt man daran, dass Acetylen, mit rauchender Salpetersäure behandelt, dann in seine Kupferverbindung übergeführt und wieder regenerirt, nun keine Spur von Nitrobenzol mehr giebt. Ein so gereinigtes Acetylen giebt beim Erhitzen wieder Benzol, wie das ursprüngliche Acetylen.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass das Benzol *Triacetylen* ist. Die Synthese des Benzols aus den Elementen lässt sich somit sehr leicht ausführen. Man stellt Acetylen durch directe Vereinigung von Kohlenstoff mit Wasserstoff dar, sammelt es in der Form seiner Kupferverbindung, regenerirt es daraus wieder und unterwirft es der Reaction der Wärme. Die beiden Gleichungen $4C + 2H = C_4H_2$ und $3C_4H_2 = C_{12}H_6$ drücken somit die directe Synthese des Benzols aus, eine Synthese, die sich durch die directesten und einfachsten Versuche demonstriren lässt.

Das Acetylen ist somit der Erzeuger des Benzols, d. h. des Fundamentalkernes der aromatischen Reihe, andererseits ist es auch der

Erzeuger des Aethylens, d. h. eines der Fundamentalkerne der fetten Reihe.

Die einzigen Kohlenwasserstoffe, welche fähig sind Polymere zu bilden, sind die unvollständig gesättigten, nämlich solche, welche durch directe Addition sich mit Wasserstoff, Brom oder Wasserstoffsäuren verbinden können. Das Acetylen erfüllt diese Bedingungen, da es, wie Verf. gezeigt hat, sich durch Addition mit Wasserstoff, Brom oder Wasserstoffsäuren vereinigen kann, indem es ein dem seinigen gleiches oder ein doppeltes Volumen Gas bindet:

$$C_4H_2 \quad C_4H_2(H_2) \quad C_4H_2(H_2)(H_2)$$
$$C_4H_2(HI) \quad C_4H_2(HI)(HI)$$

Im letzteren Falle bieten diese Verbindungen den Charakter einer gesättigten Verbindung dar, die nicht mehr fähig ist durch Addition sich mit anderen Körpern zu verbinden. Das Benzol wird gleichfalls durch Addition zweier Moleküle Acetylen zu einem ersten Molekül erhalten, und ist in gewisser Hinsicht mit dem Aethylenwasserstoffe vergleichbar

Aethylenwasserstoff $C_4H_2(H_2)(H_2)$
Benzol $C_4H_2(C_4H_2)(C_4H_2)$

Auch in seinem chemischen Verhalten ist das Benzol den vollkommen gesättigten Kohlenwasserstoffen der Reihe $C_{2n}H_{2n+2}$ analog. Reactionen durch directe Addition lassen sich nur in geringer Zahl damit hervorbringen, während es in den meisten Fällen das Verhalten der vollkommen gesättigten Kohlenwasserstoffe nachahmt. Seine Umwandlung in Benzoësäure, Phenolsäure, Anilin etc. findet die Parallele in dem entsprechenden Verhalten des Sumpfgases.

Es ist wahrscheinlich, dass die Condensation des Acetylens zu Benzol mit Wärmeentwickelung begleitet ist, da jede polymere Condensation eine wirkliche Verbindung ist. (Vergl. *Centralbl. 1865 S. 433*). Diese Entwickelung muss um so bedeutender sein, je mehr die polymere Verbindung die Eigenschaften der unvollkommen gesättigten Körper verliert und je mehr sie sich den Eigenschaften der vollkommen gesättigten Körper nähert. Der directe Versuch wurde nicht unter Bedingungen angestellt, um diese Vermuthung bestätigen zu können, dieselbe ist aber conform mit den Schlüssen, welche der Verf. früher über die Bildung von Acetylen und Benzol aufgestellt hat, dass der erstere Körper wahrscheinlich aus den Elementen mit einer Wärmeabsorption von ungefähr 40000 Calorien sich bilde, während die Bildung von Benzol einer Wärmeentwickelung ziemlich gleich Null entspräche. Es würde also bei der Metamorphose von Acetylen in Benzol eine Wärmeentwickelung von circa 40000 Calorien stattfinden.

Wenn das Acetylen wirklich mit Wärmeabsorption sich bildet, so erklärt diese Erscheinung die ganz besondere Fähigkeit dieses Kohlenwasserstoffes in Reactionen einzutreten. Denn auf Grund dieser Absorption wird das Acetylen, indem es auf die meisten anderen Substanzen reagirt, eine Wärmeentwickelung, d. h. eine positive Arbeit liefern, ganz wie es im Allgemeinen die einfachen Körper selbst thun. (*Compt. rend. T. 63. p. 479. September 1866.*)

Das Benzol ist das Hauptproduct der Condensation des Acetylens, aber es ist nicht das einzige. Die durch die Condensation erhaltene Flüssigkeit fängt bei 50° zu sieden an. Sie giebt zunächst einen flüssigen Kohlenwasserstoff, der sehr flüchtig ist und einen penetranten, knoblauchartigen Geruch besitzt. Concentrirte Schwefelsäure absorbirt und zerstört denselben augenblicklich. Wahrscheinlich ist derselbe Diacetylen $C_8H_4 = 2\,C_4H_2$, doch hat der Verf. noch nicht eine zum genaueren Studium hinreichende Quantität erhalten.

Nach dem Diacetylen destillirt das Triacetylen oder Benzol $C_{12}H_6 = 3\,C_4H_2$, dann steigt das Thermometer sehr rasch von 90 auf 135° und zwischen 135 und 160° erhielt der Verf. das *Styrolen* oder *Tetracetylen* $C_{16}H_8 = 4\,C_4H_2$. Dasselbe macht ungefähr den fünften Theil des ganzen Productes aus und scheint dem Verf. mit dem Styrolen aus zimmtsaurem Kali der folgenden Eigenschaften wegen vollkommen identisch zu sein: 1. Siedepunkt, 2. Geruch, 3. Einwirkung von Schwefelsäure, die den Kohlenwasserstoff in Polymere umwandelt, 4. Einwirkung rauchender Salpetersäure, 5. Einwirkung von Brom, wodurch ein charakteristisches krystallisirtes Bromür entsteht, 6. Einwirkung von freiem Iod, durch welche der Kohlenwasserstoff sofort in Polymere verwandelt wird, 7. Einwirkung von iodhaltigem Iodkalium, welche sofort und in der Kälte ein Iodür des Styrolens in schönen Krystallen erzeugt, das sich freiwillig in weniger als einer Stunde Zeit zersetzt, indem es Iod regenerirt und ein Polymeres des Styrolens bildet. Kein anderer Kohlenwasserstoff unter den von dem Verf. untersuchten lässt unter dem Einflusse desselben Reactionsmittels eine ähnliche krystallisirte Iodverbindung entstehen. Die Reaction gelingt indess bloss mit reinem oder beinahe reinem Styrolen, da das Iodür dieses Körpers in anderen flüssigen Kohlenwasserstoffen sehr löslich ist und aus diesen Lösungen durch Abdampfen nicht erhalten werden kann.

Nach dem Styrolen steigt der Siedepunkt sehr rasch bis auf 210°. Der Verf. fing hierauf die Portion zwischen 210 und 250° gesondert auf. Da dieses Produkt flüssig blieb, so wurde es in eine Kältemischung gebracht, wodurch ein krystallisirter Körper ausgeschieden wurde. Derselbe wurde ausgedrückt und umkrystallisirt und war nichts Anderes als *Naphthalin* $C_{20}H_8$, wovon sich der Verf. durch die Eigenschaften des freien Körpers, wie durch Bildung von Nitronaphtalin und durch die Untersuchung der Pikrinsäureverbindung überzeugt hat.

Das Naphthalin entsteht aus 5 Molekülen Acetylen unter Abscheidung von Wasserstoff: $C_{20}H_8 = 5\,C_4H_2 — H_2$. Es scheint dem Verf. wahrscheinlich, dass die Flüssigkeit, in welcher das Naphthalin aufgelöst war, Pentacetylen $C_{20}H_{10} = 5\,C_4H_2$ war, welches sich direct aus dem Acetylen bildet, aber bald unter Abgabe von Wasserstoff in Naphthalin zerfällt: $C_{20}H_{10} = C_{20}H_8 + H_2$.

Das Naphthalin bildet sich gleichfalls, aber in viel geringerer Menge, wenn man reines Acetylen durch eine zur lebhaften Rothgluth erhitzte Röhre leitet, wobei dasselbe fast vollständig in Kohlenstoff und Wasserstoff zerfällt.

Zwischen 250 und 340° gehen verschiedenartige Flüssigkeiten

über, die in hohem Grade Fluorescenz zeigen. Kühlt man dieselben stark ab, so bilden sich keine Krystalle. Der Verf. hat sie nicht weiter untersucht, es scheint ihm aber sehr wahrscheinlich, dass sie aus sechs-, sieben- und achtfach condensirten Polymeren des Acetylens bestehen.

Bei dem Siedepunkte des Quecksilbers geht ein krystallisirender Kohlenwasserstoff in beträchtlicher Menge über, der glänzende mit Flüssigkeit imprägnirte Blättchen bildet. Nach der Reinigung zeigt derselbe die Eigenschaften des *Retens* und giebt mit Pikrinsäure die von FRITSCHE entdeckte charakteristische Verbindung. Nach seiner Entstehung aus dem Acetylen muss das Reten als *Enneaacetylen* $C_{36}H_{18} = 9\,C_4H_2$ betrachtet werden.

Das Reten ist nicht das letzte Condensationsproduct. Nachdem es übergegangen ist, bleiben theerige Producte in der Retorte zurück. Ein Theil davon destillirt noch über, während ein anderer Theil sich unter Ausscheidung von Kohle zersetzt. Der Verf. hat indess die Untersuchung dieser Substanzen nicht weiter fortgesetzt. (*Compt. rend. T. 63. p. 515. Septembre 1866.*)

Ueber Dampfdichten, von Cahours, Bemerkungen dazu von H. Sainte-Claire Deville.

Viele Körper zeigen bekanntlich eine mit der Temperatur veränderliche Dampfdichte. Schwefel repräsentirt bei 500° 3 Vol. Dampf, zwischen 860—1040° 1 Vol. Essigsäure und Ameisensäure repräsentiren erstere bei 150°, letztere bei 120, 3 Vol. Phosphorsuperchlorid repräsentirt bei 185° deutlich 6 Vol. Dampf. Man kann sich daher fragen, ob verschiedene Körper nicht fähig wären in Dampfform mehrere wohlbestimmte moleculare Gruppirungen anzunehmen, von denen eine oder die andere einen höheren Gleichgewichtszustand repräsentirte, wie die übrigen.

Wenn dies der Fall ist, so müssen diese festeren Gleichgewichtszustände eine gewisse Temperaturdifferenz ausdauern können, sei es auch nur eine solche von 10—15°. Nun giebt die Untersuchung des Essigsäuredampfes von 5 zu 5 Grad eine Curve, die sich continuirlich der Abscissenachse, auf welche man sie bezieht, nähert, um endlich in eine dieser Achse parallele Linie auszulaufen, welche letztere während eines Temperaturintervalls von 200° ihre Richtung nicht ändert. Erhitzt man den Essigsäuredampf noch weiter, so kommt man zu einem Punkte, wo man vermöge des theilweisen Zerfallens des ersten Gleichgewichtszustandes eine neue Curve erhält, die ihrerseits wieder nach einiger Zeit in eine mit der Abscissenachse parallele Linie ausläuft, durch welche ein zweiter stabiler Gleichgewichtszustand repräsentirt wird. Dasselbe ist der Fall mit der Ameisensäure, deren durch eine Curve repräsentirte Dampfdichte endlich in eine der Condensation auf 4 Vol. entsprechende Gerade ausläuft, die bis 290° unverändert bleibt, um dann eine neue Curve zu erzeugen, die schliess-

lich in eine zweite 8 Vol. repräsentirende Gerade ausläuft. Das Nämliche findet endlich auch bei den salzsauren Kohlenwasserstoffen (*Centralbl. 1863. S. 540*) statt, welche 4 Vol. Dampf entsprechende Zahlen geben, die jedoch von einem gewissen Punkte an anfangen fortwährend abzunehmen, bis man schliesslich, vermöge der vollständigen Zersetzung des Moleküls in Chlorwasserstoff und Kohlenwasserstoff 8 Vol. Dampf erhält.

Körper, die zwischen sehr weit auseinander liegenden Temperaturgrenzen 4 Vol. geben, können also durch eine fortschreitende Dissociation ihrer Bestandtheile schliesslich zu 8 Vol. gelangen, indem sie natürlich die zwischen 4 und 8 liegenden Werthe dabei durchlaufen. Nun giebt es aber in der That für die Ameisensäure wie für die salzsauren Kohlenwasserstoffe nur eine 4 Vol. entsprechende Moleculargruppirung, während die 8 Vol., die man bei höherer Temperatur erhält, sich nicht auf das ursprüngliche Molekül, sondern auf die Producte der Dissociation desselben beziehen.

Dieselbe Vermuthung hat neuerdings Deville auch für das Phosphorsuperchlorid ausgesprochen, welches Anfangs 4 Vol. geben soll, um schliesslich infolge eines Zerfallens in Chlorür und Chlor 8 Vol. Dampf zu repräsentiren. Neuere Bestimmungen, die Verf. bei 170—172° (der Siedepunkt des Chlorids liegt zwischen 160—165°) unternommen hat, ergaben Zahlen, die, obwohl beträchtlich höher als die früher bei 182—185° erhaltenen, noch weit entfernt von den 4 Vol. entsprechenden sind. Dabei liess sich bei dieser Temperatur keine merkliche Spur einer Zersetzung nachweisen. Der Verf. glaubt daher, dass das Molekül des Phosphorsuperchlorids 8 Vol. Dampf repräsentirt, indem diese Verbindung aus der Vereinigung gleicher Vol. Chlor und Phosphorchlorür ohne Condensation entsteht.

Auch beim Salmiak kann man nicht gut eine andere als eine Condensation auf 8 Vol. Dampf annehmen, seitdem Deville durch den Versuch nachgewiesen hat, dass Salmiak sich bei einer höheren Temperatur bildet, als bei welcher sein Dampf zerfallen soll (*Centralbl. 1863. S. 538*). Cyanammonium repräsentirt dampfförmig bei + 100° gleichfalls genau 8 Vol., ohne dass man dabei die geringste Zersetzung annehmen darf, da das Cyanammonium einer Temperatur von 1200° widersteht, bei welcher seine näheren Bestandtheile, das Ammoniak und die Cyanwasserstoffsäure, sich ganz oder zum Theil in Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff zersetzen.

Es liegt überhaupt keine zwingende Nothwendigkeit zu der Annahme vor, dass das Molekül aller Körper absolut 4 Vol. Dampf geben müsse, blos weil dieser Fall der bei Weitem häufigste ist, und es ist nach den vorliegenden Thatsachen nicht gestattet, in allen Fällen, wo das Molekül eines Körpers durch 8 Vol. repräsentirt wird, diese Erscheinung durch Dissociation erklären zu wollen.

Neuere Versuche, die der Verf. über den Essigsäuredampf ausgeführt hat, zeigen, dass derselbe noch zwischen 350—440° constant 4 Vol. repräsentirt. Bei 440° erhält man einen deutlich geringeren Werth, der die anfangende Dissociation andeutet, und man kann in der That

unter diesen Umständen etwas freie Kohlensäure und etwas freies Sumpfgas in dem Dampfe nachweisen. Das Molekül der Essigsäure repräsentirt also innerhalb eines Temperaturintervalls von circa 200° genau 4 Vol. Dampf, wodurch seine wahre und einzige moleculare Gruppirung ausgedrückt wird, während es zwischen der Temperatur seines Siedepunktes und der, bei welcher die Repräsentation durch 4 Vol. sich manifestirt, also in einem Temperaturintervall von 110—115° fortwährend abnehmende Werthe für die Dampfdichte giebt, die keiner bestimmten molecularen Gruppirung entsprechen.

Zahlreiche Versuche, die der Verf. zu verschiedenen Zeiten ausgeführt hat, gestatten ihm folgende Schlüsse zu ziehen: 1. das Molekül einer flüchtigen Verbindung repräsentirt entweder 4 oder 8 Vol. Dampf; es könnte auch 2 oder 6 repräsentiren, jedoch ist uns eine solche Art der Gruppirung der Moleküle noch unbekannt. 2. Bei den verschiedenen Substanzen, bei welchen das Molekül 3 oder 6 Vol. zu repräsentiren scheint, wird dadurch keine besondere moleculare Gruppirung ausgedrückt, weil die Temperaturgrenzen, zwischen welchen diese Werthe gefunden werden, zu eng sind, denn wenn man 5° über oder 5° unter der Temperatur, bei welcher eine derartige Condensation gefunden worden ist, Bestimmungen vornimmt, so erhält man beträchtlich verschiedene Werthe. (*Compt. rend. T. 63. p. 14. Juillet 1866*).

H. Sainte-Claire Deville schliesst an vorligende Mittheilung folgende Bemerkungen an: Nach den Arbeiten von Cahours ist es jetzt nicht mehr möglich, nach dem Resultate eines einzigen Experiments über die Dampfdichte eines Körpers zu entscheiden. Man muss vielmehr das Gesetz der Variation der Dampfdichte mit der Temperatur beobachten und darf kein Resultat für sicher gestellt erachten, ehe nicht die bezügliche Dampfdichte durch die Temperatur unveränderlich geworden ist. Bei den Dämpfen der Verbindung von Kohlenwasserstoffen mit Chlor- und Bromwasserstoff, die zwei derartige Permanenzen, eine bei niedriger, die andere bei höherer Temperatur zeigen, hat man also die Wahl zwischen zwei Dampfdichten, die zwischen genügend weiten Temperaturgrenzen constant bleiben. Man ist aber vollkommen berechtigt, unter diesen Umständen bei der zweiten Permanenz der Dampfdichte eine theilweise Zersetzung der Verbindung anzunehmen, die der Verf. Dissociation genannt hat. Anders wird aber der Fall bei dem Phosphorsuperchlorid, einem Körper, bei welchem die Dampfdichte erst von dem Punkte an invariabel wird, bei welchem letztere 8 Volumina entspricht. Hier ist die Annahme, dass das Phosphorsuperchlorid 8 Volumina Dampf repräsentirt, unvermeidlich, und bei dem gegenwärtigen Zustande der Wissenschaft unangreifbar. Alle anderen Erklärungen gehören in das Gebiet einer willkürlichen Hypothese.

Hauptsächlich kommt es dem Verf. darauf an zu zeigen, dass ein neuer Körper, dessen Dampfdichte der Verf. mit Troost bei 350° und 440° bestimmt hat, 8 Vol. repräsentirt. Es ist dies das Iodammonium-Iodquecksilber NH_4I, HgI, dessen Dampfdichte im Schwefeldampfe

6,38, im Quecksilberdampfe 6,49 gefunden wurde. Hieraus berechnet sich eine Condensation des Dampfes auf 8 Volumina, die eine Dichte von 6,44 verlangt. Iodammonium repräsentirt 8 Vol., Iodquecksilber 4 Vol., die Verbindung beider repräsentirt 8 Vol. statt 12. Die Condensation ist also $^1/_3$ nach dem Gay-Lussac'schen Gesetze. (*Compt. rend. T. 63. p. 18. Juillet 1866.*)

Kleine Mittheilungen.

Darstellung von Aepfelessenz, nach Prässe. Die Aepfelessenz oder das Aepfelöl ist die alkoholische Lösung von valeriansaurem Amyloxyd. Zuweilen wird dieses Präparat durch Destillation von Kartoffelfuselöl mit Schwefelsäure und zweifach chromsaurem Kali dargestellt; auf diesem Wege erhält man jedoch nur ein Gemisch von sehr wenig Aepfelöl und viel Amylalkohol.

Man verfährt besser, wenn man zuerst Valeriansäure darstellt, und zwar auf folgende Weise: Man vermische 1 Thl. Kartoffelfuselöl ganz allmälig mit 3. Th. Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser. Dann setze man zu $2^1/_2$ Thl. fein geriebenem zweifachchromsaurem Kali $4^1/_2$ Thl. Wasser, vermische beide Flüssigkeiten und destillire sie so, dass das Kochen in der Retorte nicht unterbrochen wird. Das erhaltene Destillat neutralisirt man mit reinem kohlensaurem Natron und bringt das erhaltene valeriansaure Natron zum Krystallisiren.

Alsdann vermische man 1 Gew.-Thl. Kartoffelfuselöl auf das Sorgfältigste mit dem gleichen Gewichte Schwefelsäure, setze $1^1/_2$ Gew.-Thl. von dem gut getrockneten valeriansauren Natron hinzu und erwärme das Ganze gelinde im Wasserbade. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich der erhaltene Aether ab und kann hernach nochmals gereinigt werden. Dieser Valerianyläther giebt mit seinem 5—6fachen Vol. Alkohol versetzt die so angenehm duftende Aepfelessenz. *(Polyt. Journ. Bd. 180. S. 408. Juni 1866.)*

Einwirkung von kohlensaurem Natron auf Schwefeleisen bei hoher Temperatur, von E. Kopp. In einer Retorte aus glasirtem Steinzeuge wurde ein Gemenge von 66,5 Gr. reinem, wasserfreiem, kohlensaurem Natron und 55 Gr. geschmolzenem und pulverisirtem Schwefeleisen (FeS) geglüht. Es entwickelten sich 10,722 Ltr. Kohlensäure und 3,883 Ltr. Kohlenoxydgas, welche zusammen 24,71 Grm. sind. Der Inhalt der Retorte hatte einen Gewichtsverlust von 26,082 Grm. erlitten. Daraus ergiebt sich, dass das kohlensaure Natron fast seine ganze Kohlensäure abgegeben hatte, und dass ein Theil dieses Gases durch das Eisen reducirt worden ist. Der Glührückstand hatte folgende Zusammensetzung:

Natron	26,56
Schwefelsaures Natron	8,79
Eisen	33,04
Kalk (aus d. Substanz d. Retorte)	2,24
Schwefel	18,63
Kieselerde (Kieselsäure a. d. Retorte)	7,44
Thonerde (aus der Retorte)	2,40
Verlust (Sauerstoff an Eisen gebund.)	0,90
	100,00

Der Glührückstand bildet einen geschmolzenen Klumpen von körniger und homogener Textur, brüchig und fest an den Wänden haftend; die frische Bruchfläche ist schwärzlichgrün, wird aber an der Luft sehr schnell schwarz, indem die Substanz Feuchtigkeit absorbirt. *(Ann. d. Chim. et de Phys. 4. sér. T. 7. p. 379. Mars 1866.)*

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 60. Neue Folge. 11. Jahrg. 10. October 1866.

Inhalt. Ueber das Ditolyl, eine neue mit dem Dibenzyl isomere Verbindung, von R. Fittig. — Ueber Schwefelallyl, von Dr. E. Ludwig. — Ueber einen Aether der Wolframsäure, von Richard L. Maly. — Ueber eine neue Reihe organischer Schwefelverbindungen, von Alex. Saytzeff. — Notiz über die Bestandtheile der Wurzelrinde des Apfelbaumes, von Dr. Friedrich Rochleder. — Ueber die Constitution des Anethols, von Ladenburg und Leverkus. — Ueber die Dissociation der Gase in metallurgischen Feuerstätten, von Cailletet. — Bereitung von reinem Cyankalium, nach Ludw. Knapfl.

Ueber das Ditolyl, eine neue mit dem Dibenzyl isomere Verbindung,

von R. Fittig.

Das einfach gechlorte Toluol von Cannizzaro und das von Glinzer und dem Verf. dargestellte Monobromtoluol sind, wie der Letztere schon früher (dieser Jahrg. S. 89) vermuthete, nicht analog constituirte Verbindungen, sondern es ist vielmehr im Chlortoluol (Chlorbenzyl) ein anderes Wasserstoffatom durch Chlor, als im Bromtoluol durch Brom ersetzt. Die Eigenschaften des Monobromtoluols, namentlich sein niedriger Siedepunkt, machten es wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure oder Bromphosphor auf den Benzylalkohol eine damit nur isomere höher siedende Verbindung erhalten werden würde. Diese Vermuthung, welche seitdem durch die Versuche Kekulé's, Beilstein's und Geitner's (vergl. *Centralbl. diesen Jahrg. S. 356*) zur Thatsache geworden ist, entstand aus dem verschiedenen Verhalten der beiden Verbindungen gegen metallisches Natrium und aus dem Umstande, dass aus dem Bromtoluol sich das von Cannizzaro und Rossi entdeckte Dibenzyl nicht, oder doch nur in sehr geringer Menge, erhalten liess. Der Verf. hat jetzt diese Zersetzung des Bromtoluols etwas genauer untersucht, und dabei einen Kohlenwasserstoff erhalten, der dieselbe Zusammensetzung, wie das Dibenzyl besitzt, sonst aber gänzlich davon verschieden ist, er nennt diesen neuen Körper *Ditolyl*.

Die Darstellung des Ditolyls gelingt in ähnlicher Weise, wie die des Diphenyls und Dibenzyls. Reines, bei 179—180° siedendes Monobromtoluol wurde mit wasserfreiem Aether oder mit einem niedrig siedenden Kohlenwasserstoffe (dem zwischen 90 und 105° aufgefangenen Gemische von Benzol und Toluol) verdünnt, etwas mehr, als die berechnete Menge Natrium in dünnen Scheiben hinzugesetzt, und dann das Ganze unter fortwährendem Abkühlen sich selbst überlassen. Bei Anwendung von wasserfreiem Aether verläuft die Reaction rasch und vollständig in der Kälte. Wendet man aber zum Verdünnen einen Kohlenwasserstoff an, so muss man mehrere Tage stehen lassen, und meistens tritt dann beim nachherigen Erwärmen im Wasserbade die Reaction nochmals, bisweilen mit ziemlicher Heftigkeit, auf.

Nach beendigter Einwirkung unterwirft man das Ganze der Destillation, bis nichts mehr übergeht. Man hat indess hierbei ziemliche Verluste, da man ziemlich stark erhitzen muss, und dann der in dem Kolben schon wieder condensirte Theil beim Zurückfliessen am Rande des Gefässes zersetzt wird. Besser, wenn auch weniger bequem, ist es, wenn man die Masse nach der Reaction mit Aether oder einem möglichst niedrig siedenden Kohlenwasserstoffe auszieht, und dann durch Destillation zunächst das Lösungsmittel wieder entfernt. Bei weiterem Erhitzen steigt dann das Thermometer rasch auf 270°, und es geht von diesem Grade bis zu 290° ein Gemenge von Ditolyl mit Dibenzyl über, die sich durch fractionirte Destillation nur unvollkommen trennen lassen Lässt man aber das zwischen 270 und 290° Aufgefangene mehrere Tage bei 8—10° stehen, so scheidet sich daraus die grösste Menge des Dibenzyls in Krystallen ab. Das Ditolyl bleibt flüssig und hält bei dieser Temperatur nur sehr wenig Dibenzyl gelöst. Giesst man von den ausgeschiedenen Krystallen ab, und unterwirft die Flüssigkeit der Destillation, so geht der bei Weitem grösste Theil zwischen 270 und 273°, und nur eine sehr geringe Menge von 273—283° über. Lässt man diesen letzteren Theil wieder etwa 2 Tage stehen, so krystallisirt daraus noch etwas Dibenzyl aus, und die davon getrennte Flüssigkeit geht dann ebenfalls wieder fast vollständig bis 273° über. Aus dem gesammelten Dibenzyl lässt sich durch wiederholtes Schmelzen, Erstarrenlassen und Abgiessen noch der grösste Theil des den Krystallen anhängenden Ditolyls gewinnen. Bei abermaliger Destillation des zwischen 270—273° Uebergegangenen erhält man eine constant bei 271—272° siedende Flüssigkeit, aus der sich selbst nach wochenlangem Stehen nichts mehr abscheidet.

Die gleichzeitige Bildung von Dibenzyl neben Ditolyl findet zwar stets, aber immer nur in sehr geringer Menge statt. Bei keinem Versuche überstieg seine Menge den zehnten Theil von der Quantität des gebildeten Ditolyls.

Da der Siedepunkt des Dibenzyls nach Cannizzaro und Rossi und nach des Verf.s eigener Beobachtung bei 284° liegt, so bietet der um 12—13° niedrigere Siedepunkt des Ditolyls eine hinreichende Bürgschaft für die Reinheit dieser Verbindung. Die Analyse führte zu der Formel $C_{14}H_{14}$ (gef. 92,09—91,40 C, 7,83—8,08 H; ber. 92,30 C,

7,70 H). Das reine Ditolyl ist eine farblose, wasserklare, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die eigenthümlich, nicht unangenehm, etwas an den Geruch von Pappelknospen erinnernd riecht. Es ist etwas leichter als Wasser, spec. Gew. bei $10{,}5^0 = 0{,}9945$. Es siedet ohne Spur einer Zersetzung constant bei 272^0, verdampft aber schon unter 100^0 merklich, und selbst beim Stehen über Schwefelsäure färbt sich letztere nach einiger Zeit dunkel. Es ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heissem Alkohol, wenig in kaltem. Aus der heissen alkoholischen Lösung scheidet es sich beim Erkalten in Oeltropfen wieder ab, und die von diesen abgegossene Lösung giebt bei freiwilligem Verdunsten ebenfalls nur flüssige Tropfen. Ist die Verbindung aber noch nicht vollständig gereinigt, so erhält man beim Verdunsten der verdünnten alkoholischen Lösung stets einige Krystalle von Dibenzyl neben den Oeltropfen. Das Ditolyl scheint in kaltem Alkohol etwas leichter löslich zu sein, als das Dibenzyl. Von letzterem, welches erst über 50^0 schmilzt, unterscheidet es sich namentlich durch die Eigenschaft, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig zu sein.

Das Dibenzyl, sowie das Ditolyl sind aus dem Toluol durch indirecte Wegnahme eines Wasserstoffatoms und Anlagerung zweier Atome des für sich nicht isolirbaren Restes entstanden. Aber da bei der Bildung des Dibenzyls ein anderes Wasserstoffatom des Toluols als bei der des Ditolyls weggenommen wird, so müssen nicht allein die in beiden Fällen frei werdenden Reste C_7H_7 von einander verschieden, sondern es muss auch die Stellung der beiden Atomcomplexe zu einander in beiden Fällen eine andere sein, weil, ähnlich wie bei dem Eintritte von Methyl, Aethyl u. s. w., das zweite Atom C_7H_7 an die Stelle tritt, welche vorher von dem Chlor oder Brom eingenommen war. Wenn man mit KEKULÉ annimmt, dass das Chlor im Chlorbenzyl $C_6H_5(CH_2Cl)$ ein Wasserstoffatom des Methyls, das Brom im Bromtoluol $C_6H_4Br(CH_3)$ aber ein Wasserstoffatom des Benzolrestes ersetzt, so könnte man nach der früher üblichen Schreibweise die verschiedene Constitution der beiden Verbindungen durch die Formeln:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4(CH_3) \\ C_6H_4(CH_3) \end{matrix}\right\} \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix} C_6H_5(CH_2) \\ C_6H_5(CH_2) \end{matrix}\right\}$$

Ditolyl — Dibenzyl

ausdrücken. Allein diese Formeln haben den Nachtheil, dass sie nicht zugleich die verschiedene Stellung der gleichen Atomcomplexe zu einander veranschaulichen. Sie zeigen aber sofort die Möglichkeit der Existenz einer dritten Verbindung von der Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_5(CH_2) \\ C_6H_4(CH_3) \end{matrix}$$

Tolyl-Benzyl

welche sich vielleicht durch Zersetzung eines Gemisches von gleichen Theilen Bromtoluol und Benzylbromid mit Natrium darstellen lässt. Diese Verbindung kann möglicher Weise wieder in zwei isomeren Formen auftreten, deren Verschiedenheit dadurch veranlasst ist, dass in der einen der Atomcomplex $C_6H_4(CH_3)$ an die Stelle des Wasserstoff-

atoms vom Methyl des $C_6H_5(CH_2)$, in der anderen aber der Atomcomplex $C_6H_5(CH_2)$ an die Stelle des Wasserstoffatoms vom Benzolreste des $C_6H_4(CH_3)$ getreten ist. Die folgenden Formeln veranschaulichen die verschiedene Constitution dieser vier isomeren Verbindungen:

$C_6H_4\{^{H}_{H}$ Benzol $\quad C_6H_4\{^{CH_3}_{H}$ Toluol $\quad C_6H_4\{^{CH_3}_{Br}$ Bromtoluol $\quad C_6H_4\{^{CH_2Cl}_{H}$ Chlorbenzyl

$C_6H_4\{^{CH_3}_{C_6H_4(CH_3)}$ Ditolyl $\quad C_6H_4\{^{CH_2[C_6H_5(CH_2)]}_{H}$ Dibenzyl $\quad C_6H_4\{^{CH_2}_{C_6H_5(CH_2)}$ Benzyl-Tolyl

$C_6H_4\{^{CH_2[C_6H_4(CH_3)]}_{H}$ Tolyl-Benzyl.

Mit der Untersuchung der Derivate des Ditolyls ist der Verf. noch beschäftigt. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 139. Heft 2. S. 178. August 1866.*)

Ueber Schwefelallyl,

von Dr. E. Ludwig.

Als Wertheim aus dem Knoblauchöle das Schwefelallyl darstellte und dessen Eigenschaften studirte, lenkte er seine Aufmerksamkeit besonders auf jene Reactionen, welche es mit den Salzen der edlen Metalle eingeht. Unter diesen Reactionen ist wohl die mit salpetersaurem Silber die interessanteste, weil aus ihr eine deutlich krystallisirte Verbindung resultirt, die stets in ihrer Zusammensetzung constant ist und sich deshalb für die weitere Untersuchung gut eignet.

Nach Wertheim giebt rohes Knoblauchöl, mit einer alkoholischen Lösung von salpetersaurem Silber zusammengebracht, einen weissen krystallinischen Niederschlag, gleichzeitig scheidet sich Schwefelsilber aus, und die Flüssigkeit nimmt saure Reaction an. Den krystallinischen Niederschlag bezeichnete Wertheim als „salpetersaures Silberoxyd-Allyloxyd" und erklärte die Reaction so, dass salpetersaures Silber und Schwefelallyl Schwefelsilber, freie Salpetersäure und Allyloxyd geben, welches letztere sich mit dem noch vorhandenen salpetersauren Silber vereinigt.

Dieses Allyl-Silbersalz ist in Ammoniak löslich unter Abscheidung eines farblosen Oeles, welches Wertheim als Allyloxyd bezeichnete, wegen Mangel an Material aber nicht weiter untersuchen konnte.

Es war von Interesse, zu ermitteln, ob dieses Allyloxyd mit dem von Hofmann und Cahours durch Einwirkung von Iodallyl auf Silberoxyd dargestellten Allyläther identisch sei, und der Verf. unternahm daher auf Anregung Prof. Redtenbacher's die folgenden Versuche:

Zunächst wurde aus Iodallyl und Schwefelkalium Schwefelallyl bereitet und in eine weingeistige Lösung von salpetersaurem Silber

eingetragen: es entstand sofort ein weisser krystallinischer Niederschlag, dem nur sehr kleine Mengen brauner Flocken folgten, die sich selbst nach mehreren Wochen nicht vermehrten; dabei reagirte die Flüssigkeit schwach sauer.

Der krystallinische Niederschlag wurde wiederholt in heissem Alkohol gelöst und umkrystallisirt, und die erhaltenen schönen Nadeln der ganz reinen Verbindung über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

Um zu constatiren, dass die Silberverbindung salpetersaures Silber-Allyloxyd sei, wurden einige Silberbestimmungen vorgenommen, indem gewogene Mengen im bedeckten Porcellantiegel durch gelindes Erwärmen zuerst ruhig abbrennen gelassen, und dann bei Luftzutritt so lange geglüht wurden, bis alles Kohlige verbrannt war; den Glührückstand nahm der Verf., so wie es auch Wertheim gethan, als Silber in Rechnung, und die gewonnenen Resultate stimmten, wie die folgenden Zahlen zeigen, sehr gut zusammen.

Wertheim's Formel: C_6H_5O, AgO, NO_5 verlangt:			Gefunden		
			von Wertheim	von Ludwig	
				I.	II.
C_6	36	16,43	—	—	—
H_5	5	2,28	—	—	—
N	14	6,39	—	—	—
Ag	108	49,32	49,21	49,12	49,31
O_7	56	25,58	—	—	—
	219	100,00			

Von der Silberverbindung wurde nun eine grössere Menge in einem Kolben mit starker Ammoniakflüssigkeit übergossen, wobei sich, wie dies Wertheim angiebt, unter Erwärmung ein nahezu farbloses Oel abschied. Dieses wurde von der darunter stehenden Flüssigkeit abgehoben, mit Wasser wiederholt gewaschen, und über geschmolzenes Chlorcalcium in ein gut zu verschliessendes Gefäss gebracht.

Nachdem die Flüssigkeit einige Tage so gestanden, wurde sie vom Chlorcalcium abgegossen und mit dem Thermometer rectificirt; ohne dass früher etwas überging, destillirte zwischen 139° und 141° fast Alles ab.

Da der Allyläther nach Hofmann und Cahours bei 82° siedet, und von den bekannten Allylverbindungen nur das Schwefelallyl den Kochpunkt von 140° hat, so lag der Gedanke nahe, dass das Destillat Schwefelallyl sei.

Einige Tropfen von dem rectificirten Oele wurden mit Salpetersäure oxydirt, die Flüssigkeit stark verdünnt und mit Chlorbarium versetzt, wodurch sogleich starke Reaction auf Schwefelsäure eintrat. Es war also kein Zweifel mehr, dass das aus dem Silbersalze erhaltene Oel eine Schwefelverbindung sei, und dass in dem Silbersalze ebenfalls Schwefel enthalten sein müsse, ein Versuch bestätigte diese Voraussetzung.

Das reine, im Vacuum getrocknete Silbersalz wurde der Analyse unterzogen, die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung durch Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd unter gleichzeitiger Anwendung von metallischem Kupfer ausgeführt, die Bestimmung des Schwefels geschah nach der Methode von Carius.

Das Silber wurde in einigen Versuchen als Chlorsilber, in anderen als metallisches Silber gewogen. Im ersten Falle wurde die Silberverbindung mit Salpetersäure vollständig oxydirt, die Flüssigkeit verdünnt und das Silber als Chlorsilber abgeschieden.

Wird das Silbersalz erhitzt, so brennt es ab, und beim Glühen bleibt ein weisser Rückstand, den man dem Aussehen nach für reines Silber halten muss. Bringt man denselben als Silber in Rechnung, so fallen die Resultate gegenüber den Chlorsilberbestimmungen viel zu hoch aus, welcher Umstand auf Unreinheit des rückständigen Silbers schliessen liess; es zeigte bei der Untersuchung die Auflösung dieses Silbers in Salpetersäure starke Reaction auf Schwefelsäure, und wenn der Glührückstand im Wasserstoffstrome geglüht wird, so färbt sich die Flamme blau, und nach dieser Operation erst bleibt reines Silber zurück. Die auf diesem Wege erhaltenen Resultate stimmen mit den Chlorsilber-Bestimmungen ganz genau überein.

Die Resultate der einzelnen Versuche gaben Zahlen, welche zu der Formel $C_6H_{10}SN_2Ag_2O_6$ führen.

	Berechnet		Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_6	— 72	— 15,86	—	—	—	—	16,08
H_{10}	— 10	— 2,20	—	—	—	—	2,57
S	— 32	— 7,05	—	—	—	7,11	—
N_2	— 28	— 6,17	—	—	—	—	—
Ag_2	— 215,94	— 47,57	47,38	47,43	47,3	—	—
O_6	— 96	— 21,5	—	—	—	—	—
	453,94	—100,00					

Das aus dem Silbersalze durch Ammoniak abgeschiedene Oel wurde sogleich nach der Destillation in Kügelchen gefüllt, und diese zugeschmolzen, um Oxydation zu verhüten.

Bei der Analyse erwies es sich als reines Schwefelallyl, Kohlenstoff und Wasserstoff wurden durch Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd gefunden, der Schwefel nach Carius bestimmt.

	$C_6H_{10}S$ verlangt		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_6	— 72 —	63,16	63,50	—	—	—
H_{10}	— 10 —	8,77	8,95	8,77	—	—
S	— 32 —	28,07	—	—	27,85	27,0
	114 —	100,00				

Die Bestimmung der Dampfdichte nach der Methode von Dumas ergab folgende Zahlen 4,18 (ber. nach der Formel $C_6H_{10}S$: 3,939).

Daraus geht hervor, dass bei der Einwirkung von Schwefelallyl auf salpetersaures Silber sich ein Molekül des ersteren direct mit zwei Molekülen des letzteren vereinigt, und dass die dabei entstehende krystallinische Verbindung salpetersaures Silber-Schwefelallyl ist, welches durch die Formel $2\left.\begin{matrix}Ag\\NO_3\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\}S$ ausgedrückt wird; das durch Ammoniak aus dieser Verbindung abgeschiedene Oel ist reines Schwefelallyl.

Dass Wertheim die Silberverbindung für salpetersaures Silberoxyd-Allyloxyd hielt, lässt sich aus dem Zusammentreffen mehrerer Umstände leicht erklären. Erstens stand ihm nur Knoblauchöl zu Gebote, welches nebst einfach Schwefelallyl stets auch höhere Schwefelungsstufen enthält, durch welche letzteren das Auftreten von Schwefelsilber und auch der freien Salpetersäure bedingt ist. Bei des Verf.s Versuchen zeigte sich ebenfalls etwas Schwefelsilber und freie Salpetersäure, da das Schwefelallyl, das zu den Versuchen benützt wurde, durch Oxydation wahrscheinlich kleine Mengen von höheren Schwefelungsstufen des Allyls enthielt. Die Silberbestimmung fällt, wenn nicht im Wasserstoffstrome geglüht wird, immer zu hoch aus, und zwar so, dass sie für die von Wertheim angenommene Formel sehr gut passt.

Da die Darstellung des Schwefelallyls aus dem Knoblauchöle eine sehr mühsame Arbeit ist, und die Ausbeute so gering ausfällt, war es damals, als Wertheim seine Versuche anstellte, nicht möglich, die Untersuchungen in der Art auszudehnen, wie dies heute geschehen kann, wo man nach der Methode von Hofmann und Cahours sehr leicht Schwefelallyl ganz rein und in grösserer Menge erhalten kann.

Die Beobachtung Wertheim's, dass das aus dem Silbersalze durch Ammoniak abgeschiedene Oel mit salpetersaurem Silber kein Schwefelsilber liefert, wird nun natürlich dadurch erklärt, dass das Oel reines Schwefelallyl ist, das, wie oben angeführt, mit salpetersaurem Silber sich direct verbindet.

Schliesslich führt der Verf. noch einige Versuche an, die er mit einem von Wertheim selbst aus Knoblauchöl und salpetersaurem Silber dargestellten Präparate ausführte, welches sich noch von der Zeit, wo Wertheim über Knoblauchöl arbeitete, in der Präparaten-Sammlung des Prof. Redtenbacher findet.

Die erhaltenen Resultate stimmen mit denen, welche das zu den obigen Versuchen verwendete Präparat gab, sehr gut überein.

	Gefunden		Mittel aus den Analysen des von Ludwig dargestellten Silbersalzes
	I.	II.	
Ag	— 47,31	—	47,37
S	— —	6,70	7,11

(*Sitzungsber. d. Wien. Akad. Bd. 53. S. 405. März 1866.*)

Ueber einen Aether der Wolframsäure,

von Richard L. Maly.

Es ist ein ausgebreitetes Bestreben der Chemiker in neuerer Zeit, die Elemente in ihrer inneren Natur entsprechendere Gruppen zu bringen. Die Grundlage hierzu geben die Analogien in den Typen ihrer Verbindungen, oder sofern diese abhängig sind von der Quantivalenz der Atome, der äquivalente Werth dieser selbst. Aber nur dann kann dies erreicht werden, wenn die Atomgrössen selbst unzweifelhaft festgestellt sind.

Das Atomgewicht des Wolframs ist durch genaue Versuche von Schneider, Marchand und Dumas nach Reductionen der Wolframsäure zu 92,00 bis 92,06 gefunden worden unter der Annahme, dass die Wolframsäure WoO_3 ist. Das Studium der specifischen Wärme verlangt diese Zahl zu verdoppeln (184,1), weil nur dann das Product in die specifische Wärme des Wolframs innerhalb der gewöhnlichen die Atomwärmen darstellenden Zahlen fällt.

Mittels dieses Atomgewichts deuten sich die beiden anderen Oxyde des Wolframs, die Chloride und Sulphide in einfacher Weise. Nicht so geht es mit den Salzen der Wolframsäure, diese stellen unter Annahme des vorbezeichneten oder verdoppelten Symbols für die Wolframsäure oft die auffallendsten Verbindungsverhältnisse dar; man kommt nach den analytischen Daten auf Salze, die sich durchaus nicht einer einfachen Symbolik fügen. Laurent fand sich dadurch veranlasst, nicht nur zwei, sondern fünf verschiedene Modificationen der Wolframsäure mit wechselnder Sättigungscapacität aufzustellen.

Persoz sucht sich in seiner Arbeit * dadurch zu helfen, dass er dem Wolfram ein anderes höheres Atomgewicht Wo = 153,28 beilegt, welches aus sorgfältigen Analysen der Ammonsalze der Wolframsäure, in welchen er das Verhältniss des Sauerstoffs in der Säure zu dem in der Basis wie 5 : 1 und wie 10 : 1 fand, abgeleitet wurde. Die Wolframsäure wird darnach WoO_5, die Chloride $WoCl_3$ und $WoCl_5$ etc., und die Salze:

1. $Wo\,O_5,\ MH\Theta + n\,aq.$
2. $Wo_2O_{10},\ MH\Theta + n\,aq.$

von denen die erste Formel für die gewöhnlichen, die zweite für die metawolframsauren Salze (die Salze der löslichen Wolframsäure) gilt.

Es ist factisch, dass in diese Schablonen die von Persoz analysirten Salze und manche andere sehr gut hineinpassen, allein es scheint deshalb eine Abänderung des Atomgewichts weder nöthig, noch ungewagt. Das Verhältniss von Wolfram und Sauerstoff in der Wolframsäure steht unabänderlich fest, denkt man sich also das Atomgewicht des Wolframs Wo = 153,28, d. i. $^5/_3$mal so gross, als es sonst genommen wird, so wird auch der Sauerstoffgehalt in der Formel $^5/_3$mal so gross, und man hat statt:

---

* Études sur les tungstates et sur l'équivalent du tungstène; *Ann. de chim. et de phys. S. 4. T. I. pag. 93.*

$$WoO_3 \text{ dann } Wo^5/_3O^{15}/_3 = \ddot{W}oO_5,$$

dies ist aber nichts, als ein Polymeres der Wolframsäure, man darf es nur mit 3 multipliciren, um eine Formel zu bekommen, in der kein Bruchtheil von Wo = 92 mehr vorkommt:

$$3\ddot{W}oO_5 = 5WoO_3.$$

Der Verf. suchte durch eine Untersuchung der Eigenschaften des Wolframsäureäthers einigen Aufschluss zu erhalten. Bekanntlich ist die Darstellung eines solchen Aethers bis jetzt nicht gelungen, weder durch Erhitzen von ätherschwefelsauren Salzen mit Wolframsäure-Verbindungen, noch durch die Versuche von Gössmann, welcher Iodäthyl auf wolframsaures Silber einwirken liess.

Es gelingt einen solchen Aether zu erhalten durch Einwirkung von Alkohol auf das schöne zinnoberrothe, in flimmernden Nadeln sublimirbare chlorreichere Oxychlorid $WoCl_2O$ (oder $\frac{Wo}{Wo}Cl_4O$).* Bringt man dieses in starken Alkohol, und schüttelt, so löst es sich im ersten Momente vollständig klar auf, nach Kurzem erfolgt aber eine Trübung, die sich immer zunehmend zu einem reichlichen, weissen, flockigen Niederschlage entwickelt. Eine grössere Menge des Oxychlorids wurde auf diese Weise zersetzt, nach 24 Stunden der Niederschlag abfiltrirt und mit Alkohol bis zum Verschwinden der sauren Reaction im Filtrate gewaschen. Nach dem Trocknen an der Luft und über Schwefelsäure war der Niederschlag zu einer harten, spröden, glasglänzenden Masse eingetrocknet.

Der Körper ist in Wasser, Alkohol und Aether nicht löslich. Am Platinbleche erhitzt, zersetzt er sich, russende Flämmchen blitzen auf, die Masse färbt sich schwarz und lässt nach weiterem Glühen citronengelbe Wolframsäure zurück. Seine Zusammensetzung ist:

Wolframsäure	85,76
Kohlenstoff	5,00
Wasserstoff	1,64

Diese Zusammensetzung stimmt ganz gut mit Persoz's obiger allgemeiner Formel für die metawolframsauren Salze, wenn für H das Radical C_2H_5 eingesetzt wird, man hat dann einen Metawolframsäure-Aether: $\ddot{W}o_2O_5\left\{\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}\right.O + H_2O$, welcher verlangt:

Wolframsäure	85,80
Kohlenstoff	5,30
Wasserstoff	1,77

Es ist dem Verf. nicht gelungen zu untersuchen, ob in dem Aether die lösliche Modification der Wolframsäure enthalten ist; durch verdünnte heisse Kalilösung zersetzt er sich zwar sehr leicht unter Bildung eines löslichen Salzes, allein diese Lösung enthielt schon die fällbare

* Ueber dessen Darstellung: V. Forcher *Centralbl. 1862. S. 676.*

Wolframsäure, wie ja immer durch Einwirkung von Alkalien die lösliche Modification in die unlösliche übergeht.

Die Eigenschaften des Aethers erklären, dass bei den beiden früher versuchten Methoden kein Resultat erhalten wurde, denn die eine setzt die Flüssigkeit des Aethers, die andere dessen Mischbarkeit mit Iodäthyl voraus, und der Mangel der ersteren Eigenschaft hinderte auch die von dem Verf. angestrebte Molecularfeststellung für den Körper. (*Sitzungsber. d. Wiener Akad. Bd. 53. S. 363. März 1866.*)

Ueber eine neue Reihe organischer Schwefelverbindungen,

von Alex. Saytzeff.

Nach Oefele (*Centralbl. 1865. S. 206*) nimmt Schwefeläthyl bei Einwirkung rauchender Salpetersäure zwei Atome Sauerstoff auf und bildet so das Diäthylsulphan $(C_2H_5)_2SO_2$. Der Verf. hat gefunden, dass Schwefelamyl, Schwefelbutyl und Schwefelbutylamyl unter denselben Verhältnissen nur ein Atom Sauerstoff aufnehmen.

Diamylschwefeloxyd $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}SO$. Setzt man Schwefelamyl tropfenweise zu rauchender Salpetersäure, so löst sich dasselbe unter energischer Reaction darin auf, und Wasser scheidet aus der homogenen, stark sauren Flüssigkeit ein gelbliches leichtes Oel ab. Hebt man dasselbe ab und wäscht es zuerst mit Wasser, dann mit kohlensaurem Natron, so erstarrt es mitunter sofort oder nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse, die aus Aether umkrystallisirt wird. Um die Krystalle ganz rein zu erhalten, überlässt man sie am besten auf einem Trichter einige Tage sich selbst. Sie schmelzen dabei oberflächlich und die abfliessende geschmolzene Masse nimmt die Verunreinigungen mit fort. Die oberen Schichten der auf dem Trichter befindlichen Substanz sind dann ganz rein und farblos. Die Analysen ergaben die Formel $(C_5H_{11})_2SO$ (gef. 62,78—63,39—62,86—62,77 C, 11,58—11,70—11,60—11,55 H, 16,42—16,35 S; ber. 63,15 C, 11,58 H, 16,84 S.)

Die Diamylschwefeloxyd krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln, die schon bei 37—38° schmelzen. In Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es sehr leicht auf und lassen es nach Wasserzusatz unverändert als ölige Flüssigkeit niederfallen. Zink und verdünnte Schwefelsäure reduciren das Diamylschwefeloxyd zu Schwefelamyl. Zinkäthyl, Iodäthyl und Iodamyl sind ohne Einwirkung auf dasselbe. Iodwasserstoff reagirt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von Iod auf das Oxyd. Bei höherer Temperatur bildet sich ein braunes öliges Liquidum, das nicht rein erhalten werden kann.

Das Diamylschwefeloxyd lässt sich nicht destilliren, es haucht schon auf dem Wasserbade fortwährend sauer riechende Dämpfe aus.

Zu der Substanz noch ein Atom Sauerstoff hinzuzuaddiren ist dem Verf. auf keine Weise gelungen.

Die nach Abscheidung des Diamylschwefeloxyds mit Wasser hinterbleibende stark salpetersaure Flüssigkeit enthielt Amylschwefelsäure in sehr geringer Menge.

Dibutylschwefeloxyd $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\C_4H_9\end{matrix}\right\}SO$ ganz auf gleiche Weise wie die vorige Verbindung gewonnen. Zur Darstellung des *Schwefelbutyls* kocht man ein Gemenge von Chlorbutyl und einer alkoholischen Lösung von einfach-Schwefelkalium in einem Kolben, der mit einem aufsteigenden Kühlrohr verbunden ist, ungefähr 10 Stunden lang. Die Masse wird hierauf in Wasser gegossen, das sich abscheidende Oel mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Was zwischen 176—185° übergeht, wird gesondert aufgefangen und ist nach der Analyse (gef. 65,49 C, 12,53 H; ber. 65,75 C, 12,33 H) reines Schwefelbutyl $C_8H_{18}S$. Der Körper besitzt den eigenthümlichen knoblauchartigen Geruch der analogen Schwefelverbindungen, ist leichter als Wasser und unlöslich darin. Mit Alkohol und Aether ist er leicht mischbar. Spec. Gew. bei $0^0 = 0{,}849$.

Versetzt man die salpetersaure Lösung dieses Körpers mit wenig Wasser, so sondert sie sich in zwei Schichten. Die untere Schicht, welche hauptsächlich aus Salpetersäure besteht, wird auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand mit etwas Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Natron neutralisirt und mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt eine dicke, fast farblose Flüssigkeit, die im Vacuum getrocknet wurde. Die Analyse ergab die Formel $(C_4H_9)_2SO$ (gef. 58,90—58,86 C, 11,24—11,17 H, 19,80 S; ber. 59,25 C, 11,11 H, 19,75 S.)

Die ölartige obere Schicht zeigt eine saure Reaction, sie wird mit etwas Wasser versetzt, mit kohlensaurem Natron gewaschen und mit Aether geschüttelt. Die nach der Entfernung des Aethers bleibende bräunlich gefärbte Flüssigkeit wird unter der Luftpumpe getrocknet. Die Analysen ergaben: 58,17—57,19—56,54 C, 11,11—11,28—10,83 H, 18,32 S und zeigten, dass die Substanz der Hauptsache nach Dibutylschwefeloxyd war, der zu niedrig gefundene Kohlenstoff- und Schwefelgehalt rührt jedenfalls von einer Beimengung höherer Oxydationsproducte des Schwefelbutyls her.

Das Dibutylschwefeloxyd ist im reinen Zustande eine farblose dicke Flüssigkeit, die erst in einer Kältemischung zu einer krystallinischen, schon unter 0^0 schmelzenden Masse erstarrt. Beim Erhitzen giebt es unter Zersetzung übelriechende Dämpfe aus. In Wasser ist es wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, ebenso in concentrirter Salpetersäure, aus welcher es beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder herausfällt. Zink und Schwefelsäure reduciren das Oxyd zu Schwefelbutyl.

Höchst wahrscheinlich bildet sich bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Schwefelbutyl auch Butylschwefelsäure, aber in sehr geringer Menge.

Amyläthylschwefeloxyd $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_2H_5\end{matrix}\right\}SO$. Das zur Darstellung dieses Körpers nöthige Schwefelamyläthyl wurde in folgender Art gewonnen: In einem durch Eiswasser abgekühlten Kolben, der mit einem umgekehrten Kühlrohre verbunden war, wurde mit Aether verdünntes Amylmercaptan und die zur Bildung von Natrium-Amylmercaptid erforderliche Menge Natrium gebracht. Nach beendigter Reaction wurde der Aether abdestillirt und die Masse mit der nöthigen Menge Iodäthyl versetzt. Nach 5—6stündigem Erhitzen dieses Gemenges im Wasserbade wurde es in Wasser gegossen und die sich abscheidende Oelschicht abgehoben, getrocknet und rectificirt. Bei 80° ging etwas Iodäthyl über, bei 120° eine geringe Menge Amylmercaptan und von da ab stieg das Thermometer sehr rasch, bis es bei 155° wieder constant blieb. Zwischen dieser Temperatur und 160° destillirte die Flüssigkeit fast bis auf den letzten Tropfen über. Diese letztere Fraction wurde für sich rectificirt und das bei 158—159° Uebergehende gesondert aufgefangen und analysirt. $C_7H_{16}S$ verlangt 63,63 C, 12,12 H, 24,25 S. Die Analyse lieferte 63,40 C, 12,21 H, 24,46 S.

Das Schwefelamyläthyl ist eine farblose stark lauchartig riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Spec. Gew. bei 0° = 0,852. Siedepunkt 158—159°. Carius, welcher das Schwefelamyläthyl durch Behandlung des Disulphophosphorsäureäthyläthers mit Amylalkohol und Linnemann, der es aus einer Lösung von Einfach-Schwefelkalium in absolutem Alkohol und Iodamyl dargestellt hat, geben dessen Siedepunkt bei 132 bis 133°5 an. Der Verf. kann sich von dieser Differenz keine Rechenschaft geben und meint, dass möglicher Weise hier Fälle von Isomerie vorliegen könnten.

Die Oxydation des Schwefelamyläthyls erfolgte auf dieselbe Weise, wie früher für die anderen Verbindungen angegeben. Die salpetersaure Lösung wurde mit etwas Wasser versetzt und so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis ein grosser Theil der Salpetersäure verdampft war. Der mit etwas Wasser verdünnte Rückstand wurde dann mit kohlensaurem Natron neutralisirt und mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten das Schwefelamyläthyloxyd als eine dicke gelbliche Flüssigkeit. Die Analysen derselben ergaben: 55,08—55,24—55,04—56,71 C, 10,65—10,67—10,93—10,95 H, 20,83—21,67 S; ber. 56,75 C, 10,81 H, 21,63 S. Die theilweise zu niedrig gefundenen Zahlen rühren daher, dass die Substanz zu diesen Analysen auf dem Wasserbade getrocknet worden war und dabei eine Zersetzung erlitten hatte. Die Analyse, welche dagegen 56,71 C, 10,95 H, 21,67 S ergeben hatte, war mit unter der Luftpumpe getrockneter Substanz vorgenommen worden.

Das Schwefelamyläthyloxyd lässt sich nicht ohne Zersetzung destilliren. In einer Kältemischung erstarrt es zu einer schon unter 0° schmelzenden Krystallmasse. Zink und verdünnte Schwefelsäure reduciren es zu Schwefelamyläthyl.

Auch bei der Oxydation des Schwefelamyläthyls mit rauchender Salpetersäure tritt eine schwefelhaltige organische Säure, aber in sehr

geringer Menge, auf. — Mit Fortsetzung und Ausdehnung dieser Versuche ist der Verf. beschäftigt. (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 139. Hft. 3. S. 354. Septbr. 1866.*)

Notiz über die Bestandtheile der Wurzelrinde des Apfelbaumes,

von Dr. Friedrich Rochleder.

Wird die Rinde der Wurzel des Apfelbaumes mit Wasser ausgekocht, und das Decoct mit Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und in Wasser vertheilt, so löst sich bei Zusatz von Essigsäure ein beträchtlicher Theil auf, während ein anderer Theil ungelöst bleibt. Wird das Ungelöste auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei durch ein Filter entfernt, und das Filtrat im Vacuum abdestillirt, bis der Rückstand syrupdick geworden ist, so löst Alkohol einen Theil auf, während Pektin zurückbleibt. Wird die alkoholische Lösung der Destillation im Vacuum unterworfen, bis der Alkohol verjagt ist, und der Rückstand über Schwefelsäure in das Vacuum gebracht, so bilden sich Krystalle, die durch Auspressen zwischen Papier und Umkrystallisiren aus Wasser zu reinigen sind. Die Menge dieser Krystalle ist ausserordentlich gering. Die lufttrockene Substanz verlor beim Trocknen 6,74 Wasser. Die Analyse des trocknen Rückstandes führte zu der Formel $C_{48}H_{30}O_{54} = C_{12}H_6O_{12} + 3\,[C_{12}H_8O_{14}]$.

	Berechnet	Gefunden
C	48,40	38,11
H	4,00	4,29

Die lufttrockene Substanz muss die Zusammensetzung der Citronensäure gehabt haben, da sie beim Trocknen 6,74 p. c. Wasser verlor. Wenn $4\,[C_{12}H_8O_{14}]$ zu $C_{12}H_6O_{12} + 3\,[C_{12}H_8O_{14}]$ wird, berechnet sich der Wasserverlust auf 6,72 p. c,

Die essigsaure Lösung des in dem wässrigen Decocte durch Bleizuckerlösung erzeugten Niederschlags giebt auf Zusatz von Bleiessig einen geringen Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, unter Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Die durch ein Filter vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Honigsdicke verdunstet, gab den früher besprochenen ähnliche Krystalle in einer äusserst geringen Menge.

Die Flüssigkeit, welche von dem durch Bleiessig erzeugten Niederschlage abfiltrirt war, gab auf Zusatz von Ammoniak eine häufige Fällung. Auf einem Filter mit Wasser gewaschen und in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, erhielt man nach Entfernung des Schwefelbleies eine Flüssigkeit, die im Vacuum abdestillirt

wurde, bis der Rückstand Syrupsconsistenz zeigte. Ueber Schwefelsäure ins Vacuum gebracht, bildeten sich alsbald Krystalle, welche beim Verbrennen eine bedeutende Menge Kalk zurückliessen. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wurden sie gereinigt. Ihre Lösung in Wasser mit Salzsäure versetzt gab einen reichlichen Niederschlag von Phloretin, während Chlorcalcium gelöst blieb.

	$C_{30}H_{14}O_{10}$	Gefunden
C	65,69	65,31
H	5,11	5,20

Die von der Kalkverbindung des Phloretins abfiltrirte syrupdicke Mutterlauge giebt mit Schwefelammonium einen Niederschlag, der zwischen Papier gepresst und in essigsäurehaltigem Wasser gelöst wird. Die von einigen schmutzig graubraunen Flocken abfiltrirte, zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffes erwärmte und mit Bleizuckerlösung versetzte Flüssigkeit giebt einen Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit enthält den Gerbstoff gelöst. Schon Buchner machte darauf aufmerksam, dass das *Extractum Pyri Mali*, das heisst der Verdampfungsrückstand des Decoctes der Apfelbaumwurzelrinde nach Abscheidung des Phloridzins eine eigenthümliche Modification des Gerbstoffes enthalte, ebenso verschieden von dem Gerbstoffe der Galläpfel, als von dem Gerbstoffe des Catechu. Fünf Jahre später (1844) hat Heumann aus dem weingeistigen Extracte der Wurzelrinde des Apfelbaumes durch Wasser den Gerbstoff ausgezogen, der die Eisenoxydsalze grün färbt, mit Salzsäure und Schwefelsäure gefällt werden kann, und bei dem Digeriren des so entstandenen Niederschlages mit der Säure in eine prächtig rothe Substanz übergeht, welche wenig in Wasser, leicht mit carmoisinrother Farbe in Alkohol löslich ist. Dieser Gerbstoff ist identisch mit dem Gerbstoffe von *Aesculus Hippocastanum*. Er ist offenbar das Material, aus welchem das Phloretin gebildet wird, welches sich durch ein Plus von C_4H_4 in der Zusammensetzung von dem Gerbstoffe unterscheidet, und bei seiner Spaltung wie der besagte Gerbstoff Phloroglucin liefert. Eine mit der Salicylsäure homologe Säure entsteht bei dem Phloretin, die Protocatechusäure dagegen aus dem Gerbstoffe aus einer Substanz, welche mit der Salicylsäure gleiche Zusammensetzung hat.

Die Rinde des Stammes der Apfelbäume enthält einen Stoff, der zum Gelbfärben verwendet werden kann. Der Verf. wird demnächst in der Lage sein, zu bestimmen, ob dieser Farbstoff Quercitrin ist, oder ein anderes verwandtes Pigment. (*Sitzungsber. d. Wien. Akad. Bd. 53. S. 476. April 1866.*)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Constitution des Anethols, von LADENBURG und LEVERKUS. Von dem Anethol, dem Hauptbestandtheile des Anisöls, kennt man nur die empirische Formel $C_{10}H_{12}O$, da die wenigen bekannten Reactionen keinen weiteren Schluss gestatten. Geht man von KEKULÉ's Theorie aus, dass die aromatischen Substanzen von dem Benzin durch Substitution von Wasserstoff durch ein anderes Radical deriviren, betrachtet man also auch das Anethol als ein Derivat des Benzins, so kommt es darauf an, die Radicale (Seitenketten) zu bestimmen, die im Anethol den Wasserstoff des Benzins vertreten. Die Reactionen des Anethols erlauben diese Frage zu lösen.

Durch Oxydation erhält man aus dem Anethol die Anissäure, deren rationelle Formel $C_6H_4\begin{cases}CCH_3\\CO_2H\end{cases}$ ist. Dieselbe hat also zwei Radicale an Stelle des Wasserstoffs im Benzin. Nach der einfachsten Voraussetzung, die sich in vielen Fällen bestätigt hat, enthalten nun die Oxydationsproducte gerade so viel Seitenketten, wie die Körper, aus denen sie entstehen, und hiernach würde sich das Anethol vom Benzin durch Substitution nur zweier Atome Wasserstoff durch andere Radicale ableiten.

Um die Natur dieser Radicale zu bestimmen, schliesst nun der Verf. folgendermaassen weiter: die Anissäure (Methylparoxybenzoësäure) $C_6H_4\begin{cases}CCH_3\\CO_2H\end{cases}$ ist eine ätherificirte Verbindung. Niemand wird nun glauben wollen, dass durch einfache Oxydation ein Aether entstehen könne, und deshalb muss schon das Anethol als Aether angesehen werden. Man hat demnach blos zwischen den folgenden Formeln zu wählen;

$$C_6H_4\begin{cases}CCH_3\\C_3H_5\end{cases}\quad C_6H_4\begin{cases}CC_3H_5\\CH_3\end{cases}\quad C_6H_4\begin{cases}C,C_3H_5\\C_2H_3\end{cases}\quad C_6H_4\begin{cases}C,C_3H_3\\C_2H_5\end{cases}$$

Die letzten beiden Formeln geben keine Rechenschaft von der Bildung von Essigsäure oder Oxalsäure, welche bei der Oxydation des Anethols statt hat, weil man nicht annehmen kann, dass zwei Atome Kohlenstoff, das eine aus dem Radical Methyl, das andere aus dem Radical Vinyl sich während der Oxydation verbinden können. Es bleiben also nur die beiden ersten Formeln, nach denen das Anethol entweder ein Methyläther von Allylphenol oder ein Allyläther von Methylphenol ist. Beide Formeln erklären übrigens die Bildung von Anissäure:

$$C_6H_4\begin{cases}CCH_3\\C_3H_5\end{cases} + 4O = C_6H_4\begin{cases}C,CH_3\\CO_2H\end{cases} + C_2H_4O_2$$

$$C_6H_4\begin{cases}CC_3H_5\\CH_3\end{cases} + 4O = C_6H_4\begin{cases}C,CH_3\\CO_2H\end{cases} + C_2H_4O_2$$

Um zwischen beiden Formeln zu entscheiden, kann man sich der Iodwasserstoffsäure bedienen. Das bei der Einwirkung derselben entstehende Iodid muss das Alkoholradical enthalten, das im Anethole mit dem Sauerstoff des Phenols verbunden war. Die Verf. haben diesen Versuch ausgeführt und haben Iodmethyl erhalten, und hiernach wäre das Anethol der Methyläther von Allylphenol $C_6H_4\begin{cases}CCH_3\\C_3H_5\end{cases}$.

(Compt. rend. T. 63. p. 89. Juillet 1866.)

Ueber die Dissociation der Gase in metallurgischen Feuerstätten, von CAILLETET. Eine kupferne Röhre von $^1/_2$ M.-M. Durchmesser wurde in dem einen Arme einer weiten U-förmig gebogenen Kupferröhre derart befestigt, dass sie durch die Krümmung der letzteren hindurchging und dort verlöthet war. Dann war die Einrichtung so getroffen, dass man durch die weite Kupferröhre einen raschen Strom kalten Wassers durchfliessen lassen konnte. Mit diesem Apparate, der Aehnlichkeit mit der kalten und warmen Röhre DEVILLE's hat, schöpfte der Verf. Verbrennungsgase aus verschiedenen Feuerherden und analysirte dieselben.

A und B Gase aus einem Hohofen. Die Röhre wurde mit ihrer Krümmung durch

die Form geführt und ragte bis auf 20 Centim. in die glühende Masse, mit welcher das Gestell angefüllt war. — C und D Gase vom Herde eines grossen Schweissofens, unmittelbar über dem Roste gesammelt. E und F Gas desselben Ofens, nachdem es von diesem aus ein Stück unter einem Dampfkessel hinweggeleitet worden war. — G dasselbe Gas, durch eine gewöhnliche, nicht abgekühlte Metallröhre aspirirt.

	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.
O	15,24	15,75	13,15	12,83	8,00	7,30	1,21
H	1,80	—	—	—	—	—	—
CO	2,10	1,30	3,31	2,10	2,40	4,02	1,42
CO_2	3,00	2,15	1,04	4,20	7,12	7,72	15,02
N	77,86	80,80	82,50	81,37	82,48	80,96	82,35
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Man sieht aus diesen Analysen, dass in allen Fällen freier Sauerstoff neben Kohlenoxyd und Wasserstoff vorhanden ist. Was im Einklange steht mit dem von Deville über die Dissociation der Kohlensäure und des Wassers Mitgetheilten. Da, wo die höchsten Temperaturen herrschen (A und B), ist der Sauerstoffgehalt des Gases am höchsten; schon weniger hoch ist er bei den Gasen C und D vom Herde des Schweissofens, obgleich hier die Hitze noch so beträchtlich war, dass das Auge den Glanz des Feuers nicht ertragen konnte. Als dieselben Gase dann ein Stück weiter geleitet waren, und Abkühlung erlitten hatten (E und F), war die Verbindung des Sauerstoffs mit dem Kohlenoxyde schon weiter fortgeschritten. Bei der Aspiration der Gase durch eine nicht abgekühlte Röhre endlich war die Dissociation beinahe völlig wieder aufgehoben. *(Compt. rend. t. 62. p. 891. Avril 1866.)*

Bereitung von reinem Cyankalium, nach Ludw. Knapfl. Das nach der Liebig'schen Methode durch Zusammenschmelzen von Blutlaugensalz mit kohlensaurem Kali dargestellte Cyankalium ist nicht reines Cyankalium, sondern enthält schwankende Mengen von cyansaurem und kohlensaurem Kali. Weniger bei photographischen als bei galvanoplastischen Arbeiten ist es aber von Wichtigkeit, sich reinen Cyankaliums zu bedienen, da die galvanischen Niederschläge aus Bädern, welche mit reinem Cyankalium gewonnen werden, weniger brüchig sind und besser anhaften.

Um reines Cyankalium darzustellen, werden 2 Thle. trockenes Aetzkali, 4 Aeq. Wasser enthaltend, in 10 Thln. 90gradigem Spiritus gelöst und in diese Lösung Cyanwasserstoffsäure eingeleitet, welche man durch Destillation von 4 Thln. Blutlaugensalz mit verdünnter Schwefelsäure aus 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure zu 7 Thln. Wasser erhält.

Es fällt das Cyankalium in Form eines weissen Pulvers zu Boden. Man bringt den weissen Brei sogleich auf ein Colatorium, wäscht ihn, nachdem der flüssige Theil vollkommen abgelaufen ist, 2 bis 3 Mal mit 90gradigem Spiritus, presst ihn tüchtig aus und trocknet ihn langsam auf einem Trockenherde, jedoch möglichst scharf.

Das scharf getrocknete feine Pulver bringt man portionenweise in einen blanken, abgedrehten, eisernen, rothglühenden Tiegel und lässt den letzteren so lange im Feuer, bis Alles vollkommen flüssig geworden ist und ein hineingetauchter eiserner Spatel sich mit einer klaren Flüssigkeit überzieht, die beim Erkalten zu einer weissen, durchsichtigen Masse erstarrt.

Es wird sodann der Tiegel aus den Kohlen gehoben und die schmelzende Masse in eine blanke, abgedrehte, eiserne Schale gegossen.

Das auf diese Weise erhaltene Cyankalium ist weiss und von kampherartig durchscheinendem krystallinischen Gefüge. Es enthält 99 p. c. an reinem Cyankalium. *(Mitth. des nieder-österr. Gewerbevereins.)*

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1—2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 61. Neue Folge. 11. Jahrg. 14. November 1866.

Inhalt. Ueber das Verhalten der Homologen des Benzols gegen Chlor, von Beilstein und P. Geitner. — Ueber die Reaction von Borsäure auf Curcumin, von E. Schlumberger. — Ueber Derivate des Kamphers, von H. Baubigny. — Ueber die Entstehung verschiedener Verbindungen, namentlich erdiger Silicate, von Becquerel. — Notiz über die Blätter von Epacris, von Friedrich Rochleder. — Ueber das Coriamyrtin, von J. Ribau. — Ueber Verbindungen des salzsauren Glycids mit Chlorüren der Säureradicale und mit Säureanhydriden, von Truchot. — Neues Verfahren der Fabrication von Soda und Potasche, von A. G. Hunter.

Ueber das Verhalten der Homologen des Benzols gegen Chlor,

von Beilstein und P. Geitner.

Lässt man Chlor auf Toluol einwirken, so bilden sich, wie die Verff. vor einiger Zeit (*Centralbl. 1866. S. 356*) gezeigt haben, je nach der Temperatur Chlorbenzyl $C_6H_5(CH_2Cl)$ oder Chlortoluol $C_6H_4Cl(CH_3)$. Man braucht aber nicht ängstlich auf die Temperatur zu achten, wenn man dem Toluol nach Müller (*Centralbl. 1862. S. 682*) etwas Iod zusetzt. Aus solchem mit Iod versetzten Toluol bildet sich bei Einwirkung von Chlor nur und unter allen Umständen Chlortoluol. Selbst wenn man die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, entsteht doch kein Chlorbenzyl. Sobald aber durch erwärmtes Toluol (ohne Zusatz von Iod) Chlor geleitet wird, entsteht nur Chlorbenzyl, und zwar braucht die Flüssigkeit nicht einmal zu sieden, sondern es reicht schon eine verhältnissmässig geringe Erwärmung dazu hin, um die Bildung des Chlortoluols zu verhindern.

Chlortoluol $C_6H_4Cl(CH_3)$. Man leitet in mit Iod versetztes Toluol die berechnete Menge Chlor. Das Product wird der fractionirten Destillation unterworfen, das unter 140° Uebergehende wieder mit Chlor behandelt und so fortgefahren, bis eine genügende Menge über 140° siedende Substanz vorhanden ist. Man gewinnt dann leicht zwischen 157—158° siedendes Chlortoluol, welches noch durch etwas Iod verunreinigt ist. Es ist ein Uebelstand bei dieser Methode, dass sich neben den Chlorderivaten auch Iodderivate bilden, die nur schwer zu entfer-

nen sind. Am besten wahrscheinlich noch durch Erhitzen des Präparats mit Iodwasserstoff. Die Verff. haben ihr Chlortoluol zur Entfernung der Iodbeimengungen so lange in die Sonne gestellt, bis dadurch kein Iod mehr in Freiheit gesetzt wurde. Dann wurde mit Kali gewaschen, entwässert und rectificirt. Die Analyse ergab: 66,2 C, 5,5 H, 27,8 Cl. Die Formel verlangt: 66,4 C, 5,5 H, 28,1 Cl.

Das Chlortoluol zeigt gegen alle Reagentien dieselbe Beständigkeit wie das Chlorbenzol. Es wird weder von Cyankalium noch Schwefelkalium, noch Silbersalzen angegriffen. Löst man es in rauchender Salpetersäure, so erhält man Nitrochlortoluol, das flüssig ist und sich destiliren lässt. Die interessanteste Reaction erleidet es aber durch Chromsäure, es wird hierdurch in Chlordracylsäure $C_6H_4Cl(CO,HO)$ übergeführt, eine Reaction, die vollständig mit dem Verhalten des Nitrotoluols übereinstimmt.

Ueber die Umwandlung des Nitrotoluols in Nitrodracylsäure hat Dammann auf der Verff. Veranlassung Versuche angestellt. Man erhitzt dazu in einem mit Kühlrohr versehenen Kolben ein Gemenge von 10 Thln. Nitrotoluol, 40 Th. Kalium-Bichromat und 55 Th. Schwefelsäure, die mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt wird. Das Nitrotoluol wird rasch angegriffen; sobald das Gemisch grün geworden ist, destillirt man das unangegriffene Nitrotoluol mit den Wasserdämpfen ab, filtrirt den Rückstand nach dem Erkalten und kocht ihn wiederholt mit Sodalösung aus. Die alkalischen Lösungen werden concentrirt und mit Salzsäure gefällt. Die gefällte Säure war schon nach einmaligem Umkrystallisiren rein. Schmelzpunkt 238°. Es wurde aus der Säure, die alle Eigenschaften der Nitrodracylsäure zeigte, das Kalksalz dargestellt und analysirt. Das bei 115° getrocknete Salz enthielt 10,9 p. C. Ca, ber. 10,8 p. C. Ca.

Behandelt man Chlortoluol in derselben Weise mit Chromsäurelösung, so wird es in Chlordracylsäure $C_7H_5ClO_2$ umgewandelt. Die durch wiederholtes Lösen in Ammoniak und Fällen der stark verdünnten Lösungen mit Salzsäure gereinigte Säure zeigte den Schmelzpunkt 236° und alle Eigenschaften der schon früher (*Centralbl. 1865. S. 492*) aus Azo-Amidodracylsäure erhaltenen Chlordracylsäure (gef. 22,7 Cl; ber. 22,7 Cl). Das daraus dargestellte Calciumsalz zeigte die Krystallform, Löslichkeit und denselben Wassergehalt wie das früher erhaltene Salz $(C_7H_4ClO_2)_2Ca + 3H_2O$.

Es ergiebt sich also aus diesem Versuche, dass im Nitrotoluol die Untersalpetersäure an derselben Stelle steht, wie im Chlortoluol das Chlor.

Chlorbenzyl $C_6H_5(CH_2Cl)$. Diese Substanz unterscheidet sich von dem isomeren Chlortoluol nicht blos durch ihren höheren Siedepunkt, sondern auch durch die Leichtigkeit, mit welcher das Chlor aus ihr eliminirt werden kann. Bei der Oxydation mit Chromsäure erhält man Benzoësäure. Die Analyse des Kalksalzes zeigte sich vollständig übereinstimmend mit dem benzoësauren Calcium $(C_7H_5O_2)_2Ca + 3H_2O$.

Nitrobenzylchlorid $C_6H_4(NO_2)(CH_2Cl)$. Man löst Chlorbenzyl in rauchender Salpetersäure und fällt mit Wasser ein Oel heraus, das bald

zu einer weichen Masse erstarrt. Bringt man dieselbe auf ein trockenes Filter, so bleiben Krystalle zurück, während eine nicht unbedeutende Menge eines Oeles abtropft. Die Krystalle werden abgepresst und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält sehr schöne blättrige Krystalle, die bei 71° schmelzen (gef. 49,6 C, 4,2 H, 20,0 Cl; ber. 49,0 C, 3,5 H, 20,7 Cl).

Da Chlorbenzyl leicht in Benzylakohol und in Benzoësäure übergeführt wird, so glaubten die Verff. Anfangs, das nitrirte Chlorbenzyl gehöre der Reihe der Nitrobenzoësäure an. Behandelt man es aber mit Chromsäure, so erhält man Nitrodracylsäure. Demnach übt das Chlor im Methyl des Toluols keinen Einfluss auf die Stellung der Untersalpetersäure im Phenyl aus.

Das oben erwähnte Oel, welches von dem Nitrochlorbenzyl abtropft, haben die Verff. noch nicht näher studirt. Beim Behandeln mit Chromsäure liefert es ein Säuregemisch, von welchem der grösste Theil ebenfalls aus Nitrodracylsäure besteht.

Man kann das Nitrobenzylchlorid betrachten als die Chlorverbindung eines Nitrobenzylalkohols $C_6H_4(NO_2)(CH_2,HO)$, wir würden darin den Repräsentanten eines nitrirten Alkohols besitzen, wie das Nitro-Bittermandelöl der zur Nitrobenzoësäure gehörige Aldehyd ist. Vom Nitro-Alkohol ausgehend werden sich dann mehrere Reihen neuer organischer Verbindungen darstellen lassen. Die Verf. sind gegenwärtig mit der Untersuchung aller dieser Körper beschäftigt.

Im Chlortoluol $C_6H_4Cl(CH_3)$ hat das Chlor also dieselbe Stellung wie im gechlorten Benzol, der Körper hält daher auch das Chlor mit derselben Festigkeit zurück wie das gechlorte Benzol. Im Chlorbenzyl steht dagegen das Chlor an derselben Stelle wie im Chlormethyl und ist daher auch ebenso locker gebunden wie in diesem. Das Verhalten des Chlortoluols gegen Chromsäure ergiebt sich aus der Gleichung:

$$\underset{\text{Chlortoluol}}{C_6H_4Cl(CH_3)} + O_3 = \underset{\text{Chlordracylsäure.}}{C_6H_4Cl(CO,HO)} + H_2O$$

Die Oxydation des Chlorbenzyls durch Chromsäure wird durch folgende Gleichungen versinnlicht:

$$\underset{\text{Chlorbenzyl}}{C_6H_5(CH_2Cl)} + O_2 = \underset{\text{Chlorbenzoyl}}{C_6H_5(CO,Cl)} + H_2O \text{ und}$$

$$C_6H_5(CO,Cl) + H_2O = \underset{\text{Benzoësäure.}}{C_6H_5(CO,HO)} + HCl$$

Brom scheint auf die Homologen des Benzols viel einfacher einzuwirken als Chlor. Aus den Eigenschaften des von Glinzer und Fittig (*Centralbl. 1866. S. 89*) beschriebenen Mono-Bromtoluols ergiebt sich, dass diesem Körper die rationelle Formel $C_6H_4Br(CH_3)$ zukommt. Ein dem Chlorbenzyl entsprechendes Brombenzyl $C_6H_5(CH_2Br)$ ist von Kekulé aus Benzylalkohol dargestellt worden.

Chlortoluol $C_6H_4Cl(CH_3)$ 157°	Chlorbenzyl $C_6H_5(CH_2Cl)$ 176°
Bromtoluol $C_6H_4Br(CH_3)$ 179°	Brombenzyl $C_6H_5(CH_2Br)$ 199°

Es erklärt sich nun sehr natürlich, warum das Radical Ben---

$C_6H_5(CH_2)$ nur aus dem sogenannten Chlortoluol (Chlorbenzyl), nicht aber aus dem Bromtoluol dargestellt werden konnte. Ebenso warum wiederum umgekehrt zu Darstellung von Methyl- oder Aethyltoluol nur Bromtoluol, nicht aber Chlorbenzyl tauglich ist. Man hat in der That: $C_6H_4Br(CH_3) + CH_3I + Na_2 = C_6H_4(CH_3)_2 + NaI + NaBr$.

Dichlortoluol $C_6H_3Cl_2(CH_3)$. Die Isomeren sind $C_6H_4Cl(CH_2Cl)$ (gechlortes Chlorbenzyl) und $C_6H_5(CHCl_2)$ (Benzylalchlorid). Letzteres, das Benzylal-Chlorid* (Bittermandelöl-Chlorid) ist am genauesten untersucht. Seine beiden Chloratome treten mit Leichtigkeit aus. Vielleicht entsteht es, wenn man Chlor anhaltend in siedendes Toluol leitet.

Was bisher Dichlor-Toluol genannt wurde, scheint vorzugsweise aus gechlortem Chlorbenzyl bestanden zu haben. So erhielt Beilstein früher *(Ann. d. Ch. u. Pharm. 116, 346)* beim Behandeln dieses Körpers mit Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium schöne glänzende Krystalle eines Körpers C_7H_7ClS: $C_6H_4Cl(CH_2Cl) + KaHS = C_6H_4Cl(CH_2,HS) + KlCl$, und Naquet *(Centralbl. 1863. S. 570)* stellte durch Behandlen des sogenannten Dichlortoluols mit alkoholischer Kalilösung einen Körper $C_9H_{11}ClO$ dar: $C_6H_4Cl(CH_2Cl) + C_2H_5KaO = C_6H_4Cl(CH_2, C_2H_5O) + KaCl$.

Ein reines gechlortes Chlorbenzyl wird sich darstellen lassen entweder durch Behandeln von Chlortoluol mit Chlor in der Siedehitze, oder durch Einleiten von Chlor in mit Iod versetztes Chlorbenzyl. Vielleicht sind aber die auf diese zwei Arten erhaltenen Producte nur isomer. Ein Körper $C_6H_4Cl(CH_2Cl)$ könnte z. B. der Reihe der Chlorbenzoësäure, der andere derjenigen der Chlordracylsäure entsprechen.

Dichlortuol $C_6H_3Cl_2(CH_3)$ entsteht leicht, wenn Chlor bei Gegenwart von Iod auf Toluol einwirkt. Man erhielt eine bei etwa 196° siedende Flüssigkeit, in welcher beide Chloratome mit gleicher Festigkeit gebunden sind, wie im Chlortoluol. Behandelt man Dichlortoluol mit Chromsäure, so erhält man Dichlordracylsäure $C_7H_4Cl_2O_2$ nach der Gleichung: $C_6H_3Cl_2(CH_3) + O_3 = C_6H_3Cl_2(CO,HO) + H_2O$.

Was die Verff. von dem Toluol nachgewiesen haben, bleibt nicht auf diesen Kohlenwasserstoff beschränkt. Vollrath hat bereits aus dem Xylol zwei Derivate $C_6H_4(CH_3,CH_2Cl)$ und $C_6H_3Cl(CH_3)_2$ dargestellt, welche genau in derselben Beziehung zu einander stehen, wie Chlortoluol und Chlorbenzyl. Für das Cumol findet ohne Zweifel dasselbe statt. *(Ann. der Ch. u. Pharm. Bd. 139. Hft. 3. S. 331. Sept. 1866.)*

Ueber die Reaction von Borsäure auf Curcumin,

von E. Schlumberger.

Die bekannte Eigenschaft der Borsäure, bei Gegenwart energischer Säuren Curcumapapier rothbraun zu färben, beruht auf einem

* Der Name Chlorbenzol für diesen Körper kann ohne zu steten Verwechslungen Veranlassung zu geben, nicht länger beibehalten werden.

ganz anderen Vorgange, als die ähnliche Färbung durch alkalische Basen. Schon die Thatsache, dass die Reaction der Borsäure nur scharf bei Gegenwart starker Säuren hervortritt, bestätigt das. Aber auch die ganze Erscheinung ist eine andere. Macht man mit einer alkalischen Lösung einen Fleck auf Curcumapapier, so bemerkt man zuerst eine tief rothbraune Färbung, die bald jeden rothen Ton verliert und tief braun wird. Behandelt man nun den Fleck mit angesäuertem Wasser, so nimmt das Papier seine ursprüngliche gelbe Farbe wieder an, wenn man die Berührung mit dem Alkali nicht zu lange fortgesetzt hat, anderenfalls wird die Farbe schmutzig olivenfarben. Anders verhält es sich mit der Borsäure. Curcumapapier, mit reiner Borsäurelösung benetzt, nimmt schnell eine orange Farbe an, ohne röthlichen Widerschein, und behält diese Färbung, selbst wenn man den Fleck mit kaltem Wasser wäscht. Lässt man aber gleichzeitig noch eine energische Säure einwirken, so wird die Reaction noch viel empfindlicher. Das Papier nimmt eine viel röthlichere Färbung an, die selbst purpurn, ohne jeden gelblichen Widerschein wird, besonders, wenn man das Papier trocknet. Wenn man dann das Papier wäscht und mit einer alkalischen Lösung behandelt, so sieht man, wenn die Einwirkung der Borsäure vollständig gewesen ist, eine schöne aber sehr vergängliche blaue Färbung sich entwickeln, die bald in schmutziges Grau übergeht.

Im Verfolge der Ursachen dieser eigenthümlichen Farbenveränderung ist es nun dem Verf. gelungen, durch die Reaction mit Borsäure eine neue Substanz aus dem Curcumin darzustellen, deren hauptsächlich in die Augen springende Eigenschaften in ihrer schönen Rosa-Farbe und der blauen Farbe ihrer Metallverbindungen bestehen. Der Verf. nennt sie daher *Rosocyanin*.

Das Curcumin scheint eine besondere Verwandtschaft zur Borsäure zu haben. Wenn man eine alkoholische Lösung von Curcumin mit Borsäure kocht, so verbinden sich beide Substanzen. Die Farbe geht in Orange über und wenn man zur kalt gewordenen Lösung Wasser hinzufügt, so wird die Verbindung in Gestalt eines zinnoberrothen Niederschlags ausgeschieden, der unlöslich in Wasser, Aether und Benzin, aber sehr löslich mit schöner Orangefarbe in Alkohol ist. Diese Verbindung ist sehr unbeständig, schon verlängerte Berührung mit kaltem Wasser spaltet davon Borsäure ab. Beim Kochen damit findet diese Zersetzung aber sofort statt, die Borsäure löst sich auf und es bleibt ein gelbes Harz zurück. Letzteres ist merkwürdigerweise indess nicht regenerirtes Curcumin. Es wird nicht roth durch Borsäure, und löst sich mit graugrüner, nicht mit rother Farbe in Alkalien. Der Verf. hat die Zusammensetzung dieser Substanz nicht weiter untersucht und nennt sie blos der Kürze wegen Pseudocurcumin. Im trockenen Zustande stellt sie glasige, durchsichtige, zerreibliche Blättchen dar, von tief gelber Farbe. Sie ist unlöslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol. Von dem Curcumin unterscheidet sie sich ausser durch ihr beschriebenes Verhalten gegen Alkalien und Borsäure noch durch ihre L[illegible] keit in Aether und Benzin. Sie enthält keine Spur Bor mehr.

Der Verf. hat nicht weiter versucht die Verbindung von Curcumin mit Borsäure rein darzustellen, doch hat er einmal eine Krystallisation erhalten. Es wurden in einem geschlossenen Gefässe 63 Grm. trockener alkoholischer Curcumaextract mit 200 Grm. Alkohol und 30 Grm. krystallisirter Borsäure eine Stunde lang auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten bekleideten sich die Wandungen des Gefässes mit einer hübschen, orangegelben, warzigen Krystallisation. Eine Analyse hiervon hat der Verf. indess nicht ausgeführt.

Diese Verbindung löst sich mit schön purpurvioletter Farbe in Alkalien. Die Farbe geht aber sehr schnell in Schmutziggrau über, wahrscheinlich wegen der Umwandlung in Pseudocurcumin. Die interessanteste Reaction, welche die Verbindung von Borsäure mit Curcumin erleidet, ist aber die ihrer alkoholischen Lösung mit energischen Säuren. Kocht man die alkoholische Lösung, nachdem man ihr eine starke Mineralsäure zugesetzt hat, so wird die Farbe schnell dunkeler und intensiv blutroth. Beim Abkühlen bildet sich, wenn die Flüssigkeit genügend concentrirt gewesen ist, ein körniger, beinahe schwarz erscheinender Niederschlag, welcher aus *Rosocyanin* besteht, während alle Borsäure sich in der Flüssigkeit findet. Es ist übrigens nicht nothwendig, erst die Verbindung von Borsäure mit Curcumin herzustellen, sondern man kann gleich eine alkoholische Lösung von Curcumin, der man Borsäure und Schwefelsäure zugesetzt hat, kochen. Man verfährt, wie folgt:

2 Kilogramm feines Curcumapulver werden in einem Verdrängungsapparate mit Alkohol erschöpft, und man concentrirt die alkoholischen Auszüge bis auf 1800 Grm. Diese 1800 Grm. repräsentiren ungefähr 340 Grm. trockenen alkoholischen Extract, wenn die Curcuma ungefähr 17 p. c. giebt. Man bringt dieselben in einen grossen Kolben, fügt 150 Grm. krystallisirte Borsäure und 600 Grm. concentrirte Schwefelsäure hinzu und erhitzt im Wasserbade zum Kochen. Das Rosocyanin fängt schon in der Wärme an sich abzuscheiden, adhärirt an den Wandungen des Kolbens und giebt denselben dadurch einen grünlich schillernden Reflex. Man unterbricht die Operation, wenn eine Probe der Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt blau, ohne violetten Schein wird, und lässt erkalten, wobei der grösste Theil des Rosocyanins sich ausscheidet. In diesem Zustande ist es indess noch nicht rein, sondern vermengt mit einer gelblichen, harzigen Masse, wahrscheinlich Pseudocurcumin. Die Gegenwart dieser Substanz giebt auch der Flüssigkeit ihre blutrothe Farbe, denn eine reine Rosocyaninlösung ist rein fuchsinroth.

Das gesammelte Product wird nun auf einem Filter zuerst mit einem Gemische von Alkohol und Wasser ausgewaschen, um nicht zuviel Pseudocurcumin zu fällen, sodann mit reinem Wasser, um Borsäure und Schwefelsäure zu entfernen. Dieses Auswaschen dauert ziemlich lange wegen der Anwesenheit des harzigen Pseudocurcumins. Dann wird bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Die Reinigung des so erhaltenen rohen Rosocyanins ist wegen seiner Unbeständigkeit ziemlich schwierig, es verwandelt sich sehr

leicht in Pseudocurcumin. Man löst das Product schnell in einem Gemische von zwei Theilen Alkohol und einem Theile Essigsäure auf, filtrirt kochend und lässt erkalten. Das Rosocyanin, welches weniger löslich als das Pseudocyanin ist, scheidet sich zum Theil beim Erkalten aus, indem es von letzterer Substanz mehr oder weniger mit einschliesst. Man filtrirt es ab und zieht in der Kälte mit Aether aus, welcher nur Pseudocurcumin löst. Wenn der Aether farblos oder etwas rosafarben abläuft, hört man mit Ausziehen auf. Der Rückstand bildet dann reines Rosocyanin. Die alkoholischen Mutterlaugen enthalten noch viel davon, man kann sie durch Hinzufügen von Wasser oder besser von Essigsäure partiell fällen, aber man erhält dann immer eine grosse Quantität Pseudocurcumin mit, sodass man sehr lange mit Aether auswaschen muss.

Ein anderer Weg zur Reinigung des rohen Rosocyanins ist folgender: Man behandelt dasselbe zwei bis dreimal mit kochendem Benzin, welches viel von dem gelben Harz ohne eine Spur der rothen Substanz auflöst. Doch verliert man dabei viel von letzterer, welche sich bei dieser Behandlung in Pseudocurcumin umwandelt. Den Rückstand, den man aus diesem Grunde nicht zu lange mit Benzin behandeln darf, unterwirft man der weiteren Behandlung wie oben. Immer muss man zuletzt mit Aether auswaschen, um das in der letzten Phase der Operation gebildete Pseudocurcumin zu entfernen, und muss bei gewöhnlicher Temperatur oder bei sehr gelinder Wärme trockenen.

Die gegebenen Verhältnisse liefern ungefähr 120 Grm. reines Rosocyanin. Dasselbe bildet eine aus feinen Nadeln bestehende verfilzte Masse, die grünlich schillert, unlöslich in Wasser, Benzin und reinem Aether, löslich in Alkohol. Die Lösung ist prachtvoll und intensiv rosenroth, den Rosanilinsalzen vergleichbar, doch muss sie dann ganz frei von Pseudocurcumin sein. Kochender Alkohol löst mehr davon als kalter. Es kommt manchmal vor, dass vollkommen reines Rosocyanin sich nur äusserst schwierig in Alkohol lösen will, dann muss man einen Tropfen Salzsäure oder auch eine andere Säure zusetzen, und wird sofort die charakteristische Lösung erhalten.

Durch längeres Kochen der alkoholischen Lösung wird sie allmälig blutroth, dann orange, und endlich gelb. Die Substanz ist dann in Pseudocurcumin verwandelt, welches der Verf. nicht wieder in Curcumin oder Rosocyanin verwandeln konnte. Im Allgemeinen reicht eine Temperaturerhöhung im feuchten Zustande hin, besonders bei Luftzutritt, um diese Umwandlung zu bewirken. Längeres Kochen mit Wasser schien indess keine wahrnehmbare Veränderung zu bewirken.

Das Rosocyanin scheint die Rolle einer Säure spielen zu können. Es bildet mit den Alkalien und den alkalischen Erden prachtvoll blau gefärbte Verbindungen. Setzt man einen Tropfen Natron oder Ammoniak zu einer alkoholischen Rosocyaninlösung, so wird die Flüssigkeit sofort und ohne Uebergang rein blau, ebenso schön, wie eine ammoniakalische Kupferlösung. Durch Sättigung des Alkalis erscheint die rothe Farbe wieder. Diese schöne Farbe ist indess nicht beständig, an der Luft wird sie schnell schmutziggrau. Wendet man ganz reines Roso-

cyanin an und keinen Ueberschuss von Alkali und schützt ausserdem vor Luftzutritt, so ist die Farbe etwas beständiger. Kalk- und Barytwasser erzeugen in der Lösung des Rosocyanins schöne blaue Niederschläge, die viel beständiger als die alkalischen Verbindungen zu sein scheinen.

Das Rosocyanin enthält kein Bor, und es scheint daher nach seiner Bildung ebenso wie das Pseudocurcumin nichts weiter als ein Isomeres oder ein anderer Hydratzustand des Curcumins zu sein. Da aber seine Entstehung stets von der Bildung von Pseudocurcumin begleitet ist, so wäre es auch möglich, dass beide Körper Spaltungsproducte des Curcumins wären. Zu der Bildung des Rosocyanins ist die Gegenwart einer starken Säure unbedingt nothwendig. Die Borsäure allein kann diese Umwandlung nicht bewirken, selbst bei einer Temperatur von 140° nicht, ebenso wenig genügt aber die Schwefelsäure allein, um aus Curcumin Rosocyanin zu bilden, es müssen vielmehr beide Säuren ihre Wirkung vereinigen. — Da der Verf. nicht beabsichtigt diese Untersuchungen weiter fortzusetzen, so überlässt er ein genaueres, namentlich analytisches Studium dieser Verhältnisse anderen Chemikern. (*Bull. de la Soc. Chim. Mars 1866. S. 194.*)

Ueber Derivate des Kamphers,

von H. Baubigny.

Einwirkung von Natrium auf Kampher. Man löst den Kampher in Benzol oder Toluol auf (letzteres ist verzuziehen, weil es zwischen 90—110° siedet), das man vorher durch Natrium gereinigt hat. In der Kälte ist die Einwirkung gleich Null. Erwärmt man aber vorsichtig auf 90°, so schmilzt das Natrium und verschwindet allmälig und gleichzeitig tritt eine lebhafte Wasserstoffentwickelung ein. Sobald die Reaction eintritt, muss man weitere Zufuhr von Wärme vermeiden; man operirt in einem mit einer Condensationsvorrichtung versehenen Ballon, jedoch bleibt ungefähr $^1/_3$ des Kamphers unangegriffen, wenn man 1 Aeq. Kampher auf 1 Aeq. Natrium anwendet, selbst wenn man erhitzt, und es bleibt etwas Natrium ungelöst. Beim Abkühlen erhält man aus der Flüssigkeit Krystalle, die an feuchter Luft oder mit Wasser sich zersetzen und Kampher regeneriren. Da diese Krystalle überdies unrein und mit unangegriffenem Kampher verunreinigt sind, so sind sie schwierig weiter zu untersuchen. Jedoch glaubt der Verf. auf Grund des Folgenden die Formel $C_{10}H_{15}NaO$ für die Verbindung annehmen zu können.

Aethylkampher. Bringt man zu den besprochenen Krystallen Iodäthyl und erhitzt auf dem Wasserbade bis auf 60—70°, so tritt eine Reaction ein und man sieht Flocken von Iodnatrium erscheinen nach der Gleichung: $C_2H_5I + C_{10}H_{15}NaO = C_{10}H_{15}(C_2H_5)O + NaI$. Man entfernt mit Wasser das Iodkalium und kann den zur Lösung des Kamphers angewandten Kohlenwasserstoff leicht abdestilliren, wenn

rselbe wie das Toluol bei 110° siedet. Das bleibende Gemenge von ampher (Verunreinigungen des angewandten Aethylkamphers) und n Aethylkampher lässt sich nicht durch Lösungsmittel trennen, da lkohol, Aether, Essigsäure, Schwefelkohlenstoff, Chloroform etc. ide Körper lösen und keiner derselben mit sauren schwefligsauren lkalien Verbindungen eingeht. Um eine Trennung zu bewirken, setzt man die unter 215° übergehende Flüssigkeit einer Kälte von — 20° us, bei welcher Temperatur der Aethylkampher flüssig bleibt, während in grosser Theil des Kamphers sich abscheidet. Man trennt die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Theile und unterwirft erstere der fractionirten Destillation. Der Aethylkampher ist eine bewegliche Flüssigkeit, farblos, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, von kampherähnlichem Geruche. Er dreht die Polarisationsebene des Lichts nach rechts: $\alpha = + 61{,}4$ circa. Der Geschmack ist brennend, wie der des gewöhnlichen Kamphers. Die Dichte ist 0,946 bei 22°. Er siedet ohne Zersetzung, der Siedepunkt ist aber nicht constant, die grösste Menge der Flüssigkeit geht unter 735 M.-M. Druck zwischen 226—231° über. Die Analysen eines bei 228° siedenden Productes ergaben 79,66—79,63 C, 11,20—11,25 H, und die eines bei 219° siedenden Theils 79,40 C, 11,04 H. Nach der Formel $C_{12}H_{20}O$ berechnen sich 80,00 C, 11,11 H. Die Vergleichung dieser Resultate zeigte, dass das bei 219° siedende Product unreiner war, als das bei 228° siedende.

Acetylkampher ist der Repräsentant einer zweiten Reihe von Substitutionsproducten des Kamphers. Lässt man auf den durch Natrium substituirten Kampher Acetylchlorür einwirken, so erhält man gegen die Erwartung keine Reaction. Dagegen entsteht mit Essigsäureanhydrid eine Zersetzung nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_{15}NaO + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Na\end{matrix}\right\}O + C_{10}H_{15}(C_2H_3O)O$$

Ein Gemenge des Natriumkamphers mit dem Anhydrid giebt schon in der Kälte eine lebhafte Reaction. Man erhitzt schliesslich auf dem Wasserbade und verfährt sodann zur Trennung des Acetylkamphers wie vorher bei dem Aethlykampher.

Der Acetylkampher ist eine farblose, gleichfalls bei — 20° flüssig bleibende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Oelen, Aether, Alkohol etc. Der Geruch ist schwach kampherartig, der Geschmack brennend. Er ist schwach rechts drehend: $\alpha = + 7{,}5$ circa. Sein spec. Gew. bei 20° ist 0,986. Der Siedepunkt ist beinah derselbe wie der des Aethylkamphers, er geht unter 733 M.-M. Druck zwischen 227—230° über. Die Analysen des bei 228° übergehenden Productes ergaben 73,95—74,04 C, 9,85—9,73 H. Die Formel $C_{10}H_{15}(C_2H_3O)O$ verlangt 74,22 C, 9,27 H.

Aus den beschriebenen Reactionen schliesst der Verf., dass der Kampher das Hydrür eines Radicals sei, das man Camphoryl nennen könnte: $C_{10}H_{15}O,H$. (*Compt. rend. S. 63. p. 221. Juillet 1866.*)

Ueber die Entstehung verschiedener Verbindungen, namentlich erdiger Silicate,

von Becquerel.

Taucht man in eine metallische Lösung ein Metall, welches leichter als das in Lösung befindliche oxydirbar ist, so wird letzteres bekanntlich nach bestimmten Verhältnissen ausgeschieden. Wenn man aber statt einer Lösung eine unlösliche blos mit Wasser befeuchtete Verbindung nimmt, deren Metall weniger oxydirbar als ein anderes ist, so ist das Resultat nicht dasselbe, weil die Cohäsionskraft dem Spiel der Affinitäten widersteht. Es kommt aber dabei vor, dass das Oxyd in einen niederen Oxydationsgrad übergeht, oder dass sich intermediäre Verbindungen bilden, analog mit denen, welche man in den Gängen und Spalten erzführender Felsen findet, die mit Wasser infiltrirt sind, das von oben kommend mit geringeren oder grösseren Mengen anderer Substanzen beladen ist.

Breitet man z. B. auf ein Zinkplättchen Bleioxyd aus, das mit Wasser zu einem Brei angerührt ist, und kittet man darauf eine Glasplatte, um die Verdunstung zu verhindern, so erleidet das Bleioxyd keine Veränderung. Anders wird der Fall, wenn man Bleisuperoxyd anwendet, welches zu einer noch nicht untersuchten Verbindung zersetzt wird.

Complicirter sind folgende Reactionen: Es existiren zwei chromsaure Salze von Blei. 1. Das gelbe Salz, welches braunroth ist, wenn man es mit einer Lösung von chromsaurem Kali, die einen kleinen Ueberschuss von Alkali enthält, bereitet, und welches dieselbe Zusammensetzung, wie das natürlich vorkommende Bleisalz hat. 2. Das Salz mit 2 Basis, welches blutroth ist. Letzteres kann man aus ersterem erhalten, wenn man das gelbe Salz auf ein Platinplättchen bringt, das mit dem negativen Pol einer Batterie in Verbindung steht und in Wasser taucht. Schliesst man dann die Batterie, so wird das gelbe Salz durch den Strom zersetzt in Chromsäure, die sich in Wasser löst, und in Salz mit 2 Aeq. Basis, das an dem negativen Pole zurückbleibt. Bringt man das gelbe Salz mit Wasser befeuchtet auf ein Zinkplättchen und bedeckt mit einer Glasplatte, so reagirt das Zink auf das Salz wie der galvanische Strom, 1 Aeq. Chromsäure wird abgetrennt, und es bleibt auf der Zinkplatte 1 Aeq. Salz mit 2 Basis zurück. Denselben Erfolg hat man mit dem natürlich vorkommenden Salz.

Das rothe krystallisirte Salz, welches dem natürlichen gleicht, erhält man, indem man in eine Glasröhre ein Blei-Platin-Plattenpaar, eine concentrirte Lösung von Chromchlorid und da, wo das Blei eintaucht, Kaolin bringt, die Röhre hermetisch schliesst und dann eine gewisse Reihe von Jahren sich selbst überlässt. Es findet zuerst Bildung von Bleichlorid statt, dann verschiedene Reactionen, bei welchen die Elektricität mit ins Spiel kommt, und woraus orangerothes chromsaures Blei in nadelförmigen Krystallen resultirt. Dasselbe erhält man auch, wenn man eine concentrirte Lösung von chromsaurem Kali langsam auf Kreide

reagiren lässt, die man vorher in der Siedehitze mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Blei behandelt hat.

Lässt man grünes zweibasisch kohlensaures Kupfer, mit Wasser befeuchtet, auf Zink einwirken, so verliert das Carbonat allmälig seine Farbe, es wird bläulich, blau und schwarz und geht also in den anderthalbbasischen und neutralen Zustand über, gleichzeitig bildet sich kohlensaures Zink in kleinen weissen Drusen. Ersetzt man das Zink durch Blei, so finden dieselben Erscheinungen, aber weniger bestimmt, statt, und man erhält das kohlensaure Blei nicht amorph, sondern in perlmutterartigen Krystallen.

Blaues anderthalbbasisches kohlensaures Kupferoxyd in monoklinoëdrischen Prismen mit Abstumpfungen wie das natürliche wurde erhalten, indem man 12 Stunden lang in einer starkwandigen Glasröhre krystallisirtes basisch salpetersaures Kupferoxyd, welches auf Kreide abgesetzt war, der Einwirkung einer Lösung von doppeltkohlensaurem Natron unter 4—5 Athmosphären Druck aussetzte und hierauf das Ganze mehrere Jahre hindurch sich selbst überliess. Es bildet sich nach und nach salpetersaures Natron, zweibasisch kohlensaures Kupfer und endlich anderthalbbasisch kohlensaures Kupfer, indem das zweibasische Salz $^1/_2$ Aeq. seiner Base verliert.

Lässt man langsam, aber fortgesetzt destillirtes Wasser auf Blätter von schwefelsaurem Kalk laufen, so erhalten letztere ein schillerndes Aussehen vermöge der Einwirkung des Lösungsmittels, welches viel leichter als in einer anderen in den Spaltungsrichtungen wirkt. Es entstehen hieraus auf der Oberfläche die parallelen Streifen, welche dem Gyps das schillernde Aussehen verliehen haben und welche man auf der Oberfläche der Mineralien, die eine ähnliche Einwirkung erlitten haben, gleichfalls findet. Ersetzt man das Wasser durch eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem Kali, so erhält man ein Doppelsulphat von Kali und Kalk, welches in Nadeln krystallisirt und in Wasser löslich ist. Gesättigte Lösungen von schwefelsaurem Natron, Magnesia oder Zink haben nichts Aehnliches. Operirt man mit einer concentrirten Kalilösung, so bildet sich schwefelsaures Kali, und man findet in der Lösung keine Spur von Kalk. Die Oberfläche des Gypses bedeckt sich mit einem adhärirenden Pulver, das nichts Anderes als Kalk ist.

Um einfache oder Doppelsilicate zu erhalten, verfährt man folgendermassen. Man bringt in ein mit eingeriebenem Stöpsel versehenes Glas eine Lösung von kieselsaurem Kali, die am Aräometer 10 Grad zeigt, zusammen mit Kreidestücken, welche vorher mit einer Lösung von salpetersaurem Kupfer oder Blei in Berührung gewesen sind, und daher mit dem basischen Salz von einem dieser beiden Metalle bedeckt sind, die poröse Kreide enthält in ihrem Inneren salpetersauren Kalk und Kohlensäure, die sich durch die Wirkung des salpetersauren Salzes auf den kohlensauren Kalk gebildet haben. Kurze Zeit nach dem Eintauchen der Kreide sieht man von vielen Punkten der Oberfläche der Kreide nach verschiedenen Richtungen sich stalaktitenartige Gebilde von kieselsaurem Kalk erheben, das kohlensaure Gas, indem es aus dem Inneren herausdrängt, reisst salpetersauren Kalk mit sich fort und aus

der Berührung beider mit der Lösung des kieselsauren Kalis entsteht kohlensaures und salpetersaures Kali und kieselsaurer Kalk ohne eine Spur von Alkali. Gesteine, welche mit verschiedenartigen Gasen injicirt sind, werden wahrscheinlich ähnliche Wirkungen in Berührung mit den Lösungen, die sich in ihren Spalten befinden, hervorbringen.

Operirt man mit einer Lösung von Thonerde-Kali aber nach der folgenden Methode, so erhält man prismatische Krystalle von Kalkaluminat, die unlöslich in Wasser sind. Das allgemeine Princip des Verfahrens besteht also darin, einen porösen Körper mit einer Lösung zu tränken, die man langsam auf eine andere Lösung, in welche man den Körper eintaucht, reagiren lässt.

Doppelsilicate erhält man auf folgende Weise: Wenn man nach einem Verfahren, bezüglich dessen der Verf. auf sein ausführlicheres Memoire verweist, eine Lösung von kieselsaurem Kali von 6—10 Aräometergraden sehr langsam auf eine Gypstafel bringt, die geneigt ist, um das Abfliessen zu bewirken, so sieht man zwischen verschiedenen Producten strahlenförmig gruppirte mit schrägen Flächen endigende Nadeln sich bilden, die sich von Tag zu Tag verlängern, übereinanderschieben und schliesslich eine verworrene Fläche mit Perlmutterglanz zeigen. Sie schmelzen vor dem Löthrohre, sind unlöslich in Wasser, löslich in verdünnter und concentrirter Salzsäure, wobei sie Kieselsäure zurücklassen, während die Lösung Chlorcalcium und Chlorkalium enthält. Diese Krystalle werden demnach durch ein Doppelsilicat von Kalk und Kali gebildet, ihre Eigenschaften nähern sie dem Apophyllit, von dem sie sich nur durch ihre sehr leichte Löslichkeit in Salzsäure unterscheiden. Es wird möglich sein, sich in wenig Monaten eine zur Analyse hinreichende Quantität verschaffen zu können.

Die mitgetheilten Thatsachen zeigen, dass man die bei der Berührung fester Körper mit Flüssigkeiten eintretenden sehr langsamen Reactionen, sei es, dass man die Elektricität oder die Wirkungen der Endosmose als chemische Kraft anwendet, benutzen kann, um verschiedene Substanzen aus dem Mineralreiche darzustellen. (*Compt. rend. T. 63 p. 5. Juillet 1866.*)

Notiz über die Blätter von Epacris,

von Friedrich Rochleder.

Durch die Wiener Akademie erhielt der Verf. Zweige und Blätter von *Epacris* und Zweige von *Casuarina*. Obwohl in Blechkisten verlöthet, war dennoch das Material in einem keineswegs guten Zustande. Es war mit Seewasser in Berührung gekommen und daher stark salzhaltig. Mit den Blättern von *Epacris* konnte Tonner einige Versuche ausführen, und er hat zwei Substanzen daraus dargestellt, einen Gerbstoff und einen harzähnlichen Körper. Da Tonner die Untersuchung nicht zu Ende führen konnte, so hat der Verf. die weiteren nöthigen Arbeiten vorgenommen, um über diese beiden Körper ins Reine zu

kommen. Die Zweige der *Casuarina* waren zur Untersuchung nicht zu verwenden, alle organischen Substanzen waren mehr oder minder in braungelbe, den Humussubstanzen ähnliche Körper verwandelt worden. Die Zusammensetzung der *Epacrideae* liess Aehnlichkeit mit der Zusammensetzung der *Ericeae* vermuthen. Die *Epacrideae* sind gleichsam die Stellvertreter der *Ericeae* in Neu-Holland und den zunächst gelegenen Inseln.

Aus den *Epacris*-Blättern hat Tonner durch Auskochen mit Weingeist und Abdestilliren des Alkohols eine bedeutende Menge einer grünen Masse erhalten, wie sie gewöhnlich bei den Pflanzenanalysen als ein Gemenge von Fett, Wachs und Chlorophyll aufgeführt erscheint. Aus diesem Gemische hat er einen Körper dargestellt, an dem sich alle Eigenschaften des Urson finden, welches Tromsdorff in den Blättern von *Arctostaphylos Uva ursi* entdeckt und Hlasiwetz analysirt hat. Eine Analyse dieser Substanz ergab die Formel $C_{40}H_{32}O_4$:

	Berechnet	Gefunden
C	78,95	78,50
H	10,53	10,48
O	10,52	11,02
	100,00	100,00

Die hohe Temperatur, bei welcher das Urson schmilzt und sich verflüchtigt, so wie seine Fähigkeit, sich, wenn auch nur schwer, mit Bleioxyd zu verbinden, lassen die Formel $C_{40}H_{32}O_4$ der Formel $C_{20}H_{16}O_2$ vorziehen.

Der Gerbstoff, den Tonner aus den Blättern von *Epacris* dargestellt hat, gleicht nach vollständiger Reinigung in allen Eigenschaften vollkommen dem Gerbstoffe der Rosskastanie. Die prachtvoll rothe Verbindung von Gerbsäure mit dem durch Wasserentziehung daraus entstehenden Producte, welche bei nicht zu energischer Wirkung von Salzsäure auf den Gerbstoff entsteht, hat der Verf. der Analyse unterworfen und die Formel $C_{52}H_{22}O_{22} + 2[C_{26}H_{12}O_{12}]$ gefunden. Dieser Gerbstoff findet sich auch in *Ledum palustre* wie es scheint. (*Sitzungsber. der Wiener Akad. Bd. 53. S. 519. April 1866.*)

Ueber das Coriamyrtin,

von J. Ribau.

In Südfrankreich, Spanien und Italien kommt eine sehr giftige Pflanze, *Coriaria myrtifolia*, vor, die diesen giftigen Eigenschaften einen krystallisirbaren Körper verdankt, welchen der Verf. *Coriamyrtin* genannt hat. Um diesen Körper darzustellen, benutzt man am passensten die jungen 40—60 Centim. hohen Schösslinge, die man im Mai sammelt. Der Verf. hat mit 1200 Kilogrm. frischen Pflanzen gearbeitet, die zerkleinert und ausgepresst wurden. Der ablaufende Saft wird

mit basisch-essigsaurem Blei behandelt, von dem Niederschlage abfiltrirt, und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit. Alsdann wird die Flüssigkeit im Wasserbade zur Syrupsconsistenz eingedampft und mehrmals mit Aether geschüttelt. Letzterer zieht das Coriamyrtin aus, und hinterlässt es beim Verdunsten in etwas gefärbten Krystallen, die aber nach zweimaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol vollständig weiss und rein erhalten werden. 1200 Kilogrm. Pflanze gaben dem Verf. 87 Grm. sehr reine Substanz. Die Quantität nimmt mit dem Alter der Pflanze ab, so dass die Extraction im October schon sehr schwierig wird.

Das Coriamyrtin ist eine weisse, bitter schmeckende und sehr giftig wirkende Substanz, die in monoklinoëdrischen Prismen krystallisirt. Sie ist wasserfrei, schmilzt bei 200° zu einer farblosen, beim Abkühlen wieder erstarrenden Substanz, die sich bräunt, wenn man die Erhitzung längere Zeit fortsetzt. Der Körper ist in Wasser wenig löslich, leicht löslich in kochendem Alkohol und Aether. 100 Th. Wasser lösen bei 22° 1,44 Th. der Substanz, 100 Th. Alkohol lösen bei derselben Temperatur 2,0 Th.

Die alkoholische Lösung des Coriamyrtins lenkt die Polarisationsebene des Lichts nach rechts ab. Die Grösse dieser Ablenkung mit Genauigkeit zu bestimmen, ist schwierig, weil das Coriamyrtin sich in kaltem Alkohol nur schwierig löst. Der Verf. fand den Ablenkungswinkel nach rechts $\alpha = 24{,}5°$.

Das Coriamyrtin besitzt eine sehr charakteristische Reaction, durch die man noch schwache Spuren davon entdecken kann, und die auf der Einwirkung alkalischer Flüssigkeit auf ein Derivat der Substanz beruht. Wenn man nämlich Coriamyrtin mit rauchender Iodwasserstoffsäure behandelt, so beginnt schon in der Kälte eine langsame Reduction, die bei 100° sehr rapid wird. Es scheidet sich viel Iod ab, und gleichzeitig schlägt sich ein weicher schwarzer Körper nieder. Man decantirt nun die darüberstehende Iod und überschüssige Iodwasserstoffsäure enthaltende Flüssigkeit, wäscht das schwarze Product mit Wasser, in dem es unlöslich ist, und löst es dann in absolutem Alkohol. Giebt man dann zu dieser Lösung ein Paar Tropfen einer concentrirten wässrigen Natronlösung, so erhält man eine schöne purpurrothe Färbung, die an Fuchsin erinnert. Die Farbe ist beständig, wird aber durch Wasser zerstört.

Diese sehr empfindliche und nette Reaction lässt sich mit weniger als 1 Mgrm. ausführen. Man bringt die zu prüfende Substanz in ein Röhrchen, übergiesst mit ein Paar Tropfen rauchender Iodwasserstoffsäure und erhitzt im Wasserbade, um die Reaction zu vollenden und um die überschüssige Säure zu entfernen, dann setzt man etwas Alkohol zu und einige Tropfen der Natronlösung, wodurch die charakteristische Färbung eintritt. (*Compt. rend. T. 63. p. 476. Septbr. 1866.*)

Kleine Mittheilungen.

Ueber Verbindungen des salzsauren Glycids mit Chlorüren der Säureradicale und mit Säureanhydriden, von Truchot. Vorliegende Versuche bilden die Fortsetzung der *(Centralbl. 1866. S. 153)* mitgetheilten Arbeit des Verf. Erhitzt man in geschlossener Röhre 30 Stunden lang bei 100° ein Gemenge von Epichlorhydrin und von Acetylchlorür, so erhält man durch Destillation zunächst eine gewisse Menge Acetodichlorhydrin, dann steigt das Thermometer und wenn man nun die Destillation nicht unter gewöhnlichem Drucke, sondern bei 2 C.-M. Quecksilberdruck fortsetzt, kann man zwei Producte isoliren, von denen das eine bei 190°, das andere bei 260° siedet.

Die Analyse des ersteren führte zu der Formel $\left.\begin{matrix}(C_2H_3)_2\\ C_2H_2O\\ Cl_2\end{matrix}\right\}O_2$. Die Verbindung entsteht also durch Verunreinigung von 2 Aeq. salzsauren Glycids mit 1 Aeq. Acetylchlorür, und ist das *Acetotrichlorhydrin* des Diglycerinalkohols $\left.\begin{matrix}(C_2H_3)_2\\ H_4\end{matrix}\right\}O_5$ von Lourenço.

Die Analyse des zweiten Productes ergab die Formel $\left.\begin{matrix}(C_2H_3)_3\\ C_2H_2O\\ Cl_4\end{matrix}\right\}O_2$. 3 Aeq. des salzsauren Chlorids haben sich also mit 1 Aeq. Acetylchlorür vereinigt, um das Acetotetrachlorhydrin des Triglycerinalkohols $\left.\begin{matrix}(C_2H_3)_3\\ H_4\end{matrix}\right\}O_7$ von Lourenço zu geben.

Erhitzt man im verschlossenen Gefässe während 20 Stunden auf 200° ein Gemenge von salzsaurem Glycid und von wasserfreier Essigsäure, so erhält man ausser dem Diacetochlorhydrin eine unter 2 C.-M. Druck bei 240° siedende Verbindung, deren Analyse zu der Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\ (C_2H_3O)_4\\ Cl\end{matrix}\right\}O_3$ führte. Es ist also eine Verbindung von 2 Aeq. Essigsäureanhydrid mit 1 Aeq. salzsauren Glycid. *(Compt. rend. T. 63. p. 273. Août 1866.)*

Neues Verfahren der Fabrication von Soda und Potasche, von A. G. Hunter. Nach Hunter werden die schwefelsauren Salze des Kalis und Natrons unter Ausscheidung des Alkalis im kaustischen Zustande zersetzt, wenn man sie unter hohem Drucke mit Kalk behandelt. Derselbe gründet darauf ein Verfahren der Soda- und Pottaschefabrication, welches angeblich in England bereits im Grossen angewendet wird. Darnach wird eine Lösung von schwefelsaurem Natron mit kaustischem Kalke gemischt, die Mischung einem genügenden Drucke unterworfen und durch Umrühren mit dem Sulphate in Berührung gehalten, bis eine herausgenommene Probe zeigt, dass die Reaction beendet ist. Das Gemisch von Sulphat und Kalk wird, während es dem Drucke unterworfen ist, gekocht; das Sulphat wird in schwacher Lösung und der Katk als Kalkmilch angewendet. Ein Ueberschuss an Kalk ist von Vortheil, und wenn man reinen schwefelsauren Kalk zu erhalten wünscht, so wird das bei einer Operation erhaltene Gemisch von kaustischem und schwefelsaurem Kalk mit einer zweiten Menge Sulphat behandelt, die dann durch Behandlung mit frischem Kalk weiter kaustisch gemacht werden kann. Der nöthige Druck hängt von der Beschaffenheit des schwefelsauren Alkalis und Kalkes, der Temperatur und Stärke der angewendeten Lösung, sowie von der Zeit ab, in welcher die Operation ausgeführt werden soll. Schwefelsaures Kali erfordert einen grösseren Druck und ist schwieriger zu ersetzen als schwefelsaures Natron; einige Varietäten Kalk sind weniger chemisch wirksam und machen einen grösseren Druck nöthig als andere. Gute Resultate erhält man mit schwefelsaurem Natron, wenn man eine Lösung vom spec. Gew. 1,100 bei einem Drucke von 40 bis 50 Pfd. per Quadratzoll engl. kocht, und bei schwefelsaurem Kali, wenn man eine Lösung von 1,100 spec. Gew. bei einem Drucke von 80 bis 90 Pfd. per Quadratzoll kocht, durch grösseren Druck wird der Process beschleunigt und verbessert. Wenn das Sulphat hinlänglich kaustisch geworden ist, wird der ungelöste schwefelsaure Kalk durch Filtration oder Decantiren von der Flüssigkeit getrennt, ausgewaschen und kann dann als Dünger,

Stuck etc. verwendet werden; das Abfiltriren muss unter Druck geschehen, damit das Aetzkali oder Aetznatron nicht auf den schwefelsauren Kalk einwirken kann. Aus der Flüssigkeit kann Aetznatron resp. Aetzkali oder durch Einleiten von Kohlensäure Soda oder doppelt-kohlensaures Natron, resp. einfach- oder doppelt-kohlensaures Kali, gewonnen werden; die Darstellung der kohlensauren Salze kann auch dadurch geschehen, dass die alkalischen Laugen in Berührung mit kohlensaurem Kalke concentrirt werden. *(London. Journ. 1866. p. 222. — Polyt. Centralbl. 1866 S. 1016.)*

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

ANZEIGER.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Batka, *Monographie der Cassiengruppe* **Senna.** Gr. 4° in Umschlag geh. mit 6 lithographirten Abbildungen. Preis 2 Thlr. 15 Ngr.
Verlag von *Friedrich Tempsky* in Prag.

Grauer **essigsaurer Kalk** wird gesucht. Offerten erbitten **Haasenstein & Vogler** in Frankfurt a. M. unter Chiffre J. L. 771.

Anzeige über Apothekeneinrichtungen.

Um den Herren Pharmaceuten der Zollvereinsstaaten, welche Apotheken neu einrichten oder schon bestehende renoviren wollen, den Bezug von hier aus (bis zum Anschluss) zu erleichtern, bin ich bereit, bei vollständigen Einrichtungen in Glas-, Porcellan- und Holzgefässen die Versteuerung selbst zu übernehmen, und zwar gegen Vergütung von 2 Ngr. = 10 Kr. ö. W. per Stück Glasgefäss; $2^1/_2$ Ngr. = $12^1/_2$ Kr. ö. W. per Stück Porcellanbüchse und $^1/_4$ Ngr. = $1^1/_2$ Kr. ö. W. per Stück Holzbüchse, der nebst frachtfreien Lieferung zu Wasser nach: Altona, Berlin, Dessau, Dresden, Hamburg, Harburg, Kiel, Lauenburg, Leipzig, Lübeck, Lüneburg, Magdeburg, Riesa, Schwerin, Stettin, Torgau, Wismar, Wittenberge.

Hiernach kann sich ein Jeder der P. P. Herren Apotheker eine sichere Berechnung machen und versichert sein, nicht nur eine durchaus gleichförmige und correcte Schrift auf allen Standgefässen zu finden, sondern man wird auch gegen andere Bezugsquellen bei Glas- wenigstens ein Drittheil, bei Porcellan- und Holzbüchsen ein Fünftheil an Anschaffungskosten ersparen.

Der Ruf, den das böhmische bleifreie Glas besitzt, und die bedeutende Erweiterung meines, von meinem Vater unter der Firma **Wenzel Batka** zuerst in's Leben gerufenen Apothekeneinrichtungsgeschäfte, gewähren mir die Beruhigung, in Bezug der Billigkeit, geschmackvollen Ausstattung, Solidität und Einfachheit, sowie der schnellen Ausführung jeder billigen Anforderung gerecht werden zu können. Vollständige Prospecte über Apothekeneinrichtungen und chemische Geräthschaften werden auf Verlangen gratis per Kreuzband versendet.

Franz Batka in Prag, Böhmen.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Hierzu eine literarische Beilage der **C. G. Lüderitz'schen Verlagsbuchhandlung, A. Charisius,** in Berlin.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 62. Neue Folge. 11. Jahrg. 21. November 1866.

Inhalt. Zur Kenntniss der Fluorverbindungen des Urans, von CARRINGTON BOLTON. — Ueber die Einwirkung des Chloriods auf Schwefelkohlenstoff und über die dabei entstehenden Producte, von RUDOLPH WEBER. — Ueber einige Reductionsversuche mit Zink, von Dr. C. STAHLSCHMIDT. — Ueber ein Vorkommen des Augits als Fumarolenbildung, von Prof. VOM RATH. — Ueber die mit dem Namen „Speise" bezeichneten Hüttenproducte, von C. RAMMELSBERG. — Ueber den Einfluss der Kreide bei der Buttersäure- und Milchsäuregährung, von BÉCHAMP. — Ueber die Bereitung von sogenanntem chromsauren Kupfer, von Dr. J. STINDE. — Ueber das Vorkommen von Quercetin in Calluna vulgaris, von Dr. FR. ROCHLEDER. — Ueber die isomeren Zustände des Styrols, von BERTHELOT.

Zur Kenntniss der Fluorverbindungen des Urans,

von CARRINGTON BOLTON.

Die Fluorverbindungen des Urans sind nur höchst unvollständig untersucht, das von BERZELIUS beschriebene Oxyfluorid $\ddot{U}\ddot{O}Fl$ * ist in der That die einzige bis jetzt genauer beschriebene Fluorverbindung dieses Metalles.

Ein genaues Studium dieser Verbindungen führte zu nachstehenden Resultaten.

Urandifluorid und Uranoxyfluorid. Wässrige Flusssäure wirkt ziemlich heftig auf Uranoxyduloxyd unter Bildung einer gelben Lösung und eines unlöslichen grünen Pulvers. Die Lösung enthält das schon von BERZELIUS beschriebene Uranoxyfluorid $\ddot{U}\ddot{O}Fl$; das grüne Pulver ist Urandifluorid und hat die Zusammensetzung $\ddot{U}Fl_2$. Es gelingt nicht, das Uranoxyfluorid aus der Lösung krystallinisch abzuscheiden. Beim Verdampfen derselben erhält man ein fast weisses, sehr hygroskopisches Salz, welches sich ebenfalls leicht in Alkohol löst. Die alkoholische Lösung giebt beim Verdunsten eine gelbe durchsichtige, amorphe Masse. Das Urandifluorid ist vollständig unlöslich in Wasser, und wird von verdünnter Säure kaum angegriffen;

* $\ddot{U} = 120$.

die aus dem Uranoxyduloxyd dargestellte Verbindung besitzt die unangenehme Eigenschaft, trotz aller Vorsicht leicht durchs Filter zu laufen.

Das Urandifluorid kann man auch durch Einwirkung von Flusssäure auf Uranoxydul oder auf frisch gefälltes Uranoxydulhydrat erhalten; aber auch der so dargestellte Niederschlag geht ins Filtrat über.

Weit vortheilhafter lässt sich das Urandifluorid durch Reduction des Oxyfluorids mittels Zinndichlorid darstellen. Die Bildung findet nach folgender Gleichung statt:

$$2\,UOFl + 2\,KFl + 2\,KCl + SnCl_2 = 2\,UFl_2 + SnCl_4 + 2\,H_2O.$$

Das mittels Zinndichlorid bereitete Urandifluorid lässt sich auf dem Filter gut waschen.

Die Analyse des mittels Zinndichlorid dargestellten Difluorids ergab 76,4 und 75,5 p. c. Uran, 24,0 p. c. Fluor, die Formel UFl_2 verlangt 75,9 p. c. Uran, 24,1 p. c. Fluor.

Wird das Urandifluorid in einem Strome von trockenem Wasserstoff erhitzt, so bildet sich eine kleine Menge eines rothbraunen Pulvers, welches in Wasser und verdünnten Säuren vollständig unlöslich ist, und dessen Zusammensetzung wahrscheinlich dem ähnlich dargestellten Uransubchlorid entspricht.

Doppelverbindungen des Urandifluorids und Uranoxyfluorids. Auf Zusatz von Fluorkalium zu einer Lösung von salpetersaurem Uranoxyd fällt ein citrongelber, krystallinischer, schwerer Niederschlag aus, welcher in kochendem Wasser löslich ist. Aus einer kochenden wässrigen Lösung setzen sich beim Erkalten kleine gelbe Krystalle ab, welche aus Urankaliumoxyfluorid ($2\,UOFl + 3\,KFl$) bestehen. — Man erhält dieses Doppelsalz auch durch Lösen von uransaurem Kalium in Flusssäure, oder durch Mischen von Fluorkalium mit Uranoxyfluorid, aber diese Methoden sind nicht vortheilhafter, als die zuerst genannte. Durch Abkühlung einer heissen gesättigten Lösung dieses Salzes erhält man eine flache Kruste, auf welcher sich grössere Individuen abgelagert finden. Prof. V. v. Lang hat die Krystalle gemessen; sie gehören dem monoklinen Systeme an: $a : b : c = 1{,}375 : 1 : 3{,}477$, $ac = 99^0\ 40'$. Beobachtete Formen: (001), (110), $(\bar{1}01)$.

Die Krystalle sind durch das Vorherrschen der Fläche (001) tafelförmig.

Beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung des Salzes werden einzelne wohlausgebildete Zwillings-Krystalle erhalten, die wie es scheint, Krystallwasser enthalten. Mangel an Substanz erlaubte jedoch keine genaue Analyse. Die Krystalle gehören dem tetragonalen Systeme an: $a : c = 1 : 2{,}0815$. Beobachtete Formen: (101), (104), (001). Die Krystalle sind Durchkreuzungszwillinge nach der Fläche (102), beide Individuen sind gleichförmig ausgebildet. Die Flächen (104), (001) finden sich selten. Der optische Charakter ist negativ.

Beim Erhitzen des Salzes in einem Probirrohre schmilzt es zu einer rothen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder eine gelbe Farbe

annimmt. — Bei sehr anhaltendem Erhitzen verliert das Salz einen Theil seines Fluorgehaltes. Die Analyse der monoklinen Tafeln ergab: 49,86 p. c. $\dot{U}$. 19,12 p. c. Fl und 23,90 p. c. K. Die Formel $2\dot{U}\dot{O}Fl$ und $3KFl$ verlangt 49,59 p. c. $\dot{U}$, 19,61 p. c. Fl und 24,18 p. c. K.

Das entsprechende Natrium-Doppelsalz krystallisirt weit schöner, als das Kaliumsalz, ist aber bedeutend schwieriger zu erhalten. Es ist nicht so beständig, und zersetzt sich beim Umkrystallisiren, ja selbst schon beim blossen Erhitzen der Lösung. Die Krystalle gehören dem monoklinen Systeme an: $a:b:c = 2{,}0272:1:0{,}5222$; $ac = 94^0\ 51'$. Beobachtete Formen: (100), ($\bar{1}10$), ($\bar{1}11$), (132).

Die Krystalle sind Juxtapositionszwillinge nach der Fläche (100), und erscheinen durch das Vorherrschen dieser Fläche als dünne Tafeln. Die Analyse dieses Salzes ergab: 56,9 p. c. $\dot{U}$ und 6,2 p. c. Na. Die Formel $2\dot{U}\dot{O}Fl + NaFl + 4H_2O$ verlangt 56,6 p. c. $\dot{U}$ und 5,42 p. c. Na. Beim Umkrystallisiren zersetzt sich dieses Salz, indem sich kleinere Krystalle bilden, welche zwei Moleküle Wasser weniger enthalten. Die Analyse des Salzes ergab: 61,3 p. c. $\dot{U}$ und 15,1 p. c. Fl. Die Formel $2\dot{U}\dot{O}Fl + NaFl + 2H_2O$ verlangt 61,85 p. c. $\dot{U}$ und 14,69 p. c. Fl.

Das entsprechende Ammoniumsalz konnte nicht rein erhalten werden; eine Lösung von uransaurem Ammonium in Flusssäure gab wenige und nicht gut ausgebildete Krystalle.

Chlorbarium giebt in der Lösung des Kalium-Doppelsalzes einen voluminösen citrongelben Niederschlag, der sich bald als ein krystallinisches Pulver absetzt, unlöslich in Wasser, aber löslich in verdünnten Säuren.

Die Analyse ergab folgende Resultate: 41,1 p. c. $\dot{U}$, 15,9 p. c. Fl, 34,6 p. c. Ba und 3,3 p. c. HO. Die Formel $4\dot{U}\dot{O}Fl + 3BaFl_2 + 2H_2O$ verlangt 40,6 p. c. $\dot{U}$, 16,1 p. c. Fl, 34,8 p. c. Ba und 3,1 p. c. HO.

Ameisensäure bewirkt keinen Niederschlag in der Lösung des Urankaliumoxyfluorids, wenn aber die angesäuerte Lösung der Einwirkung des directen Sonnenlichtes ausgesetzt wird, beginnt sogleich eine Zersetzung, es scheidet sich ein grünes Pulver ab, und bei fortgesetzter Wirkung des Lichtes wird die Lösung farblos und enthält dann nur eine Spur Uran.

Der so gebildete Niederschlag ist dem Difluorid sehr ähnlich, kann aber von diesem auf das Bestimmteste dadurch unterschieden werden, dass er beim Erhitzen auf Platinblech unter Zersetzung schmilzt, und einen gelben Rückstand von uransaurem Kalium hinterlässt.

In einem Probirröhrchen erhitzt, schmilzt das Salz ebenfalls, aber der Rückstand besteht in diesem Falle aus schwarzem Uranoxydul, welches in geschmolzenem Fluorkalium suspendirt bleibt.

Die Zusammensetzung dieses Salzes ergiebt sich nach folgenden Analysen als $2\dot{U}Fl + KFl$: berechnet 64,1 p. c. $\dot{U}$ und 10,4 p. c. K; gefunden 63,4 p. c. $\dot{U}$ und 11,0 p. c. K.

Die reducirende Wirkung der Ameisensäure unter Einfluss des Sonnenlichtes auf eine Lösung des Urankaliumoxyfluorids ist so vollkommen, dass man im Stande ist, aus einer gegebenen Menge des Doppeloxyfluorids das Urankaliumfluorid quantitativ abzuscheiden. Diese Umsetzung lässt sich durch die Gleichung

$$(2\,UOFl + 3\,KFl) + 3\,CH_2O_2 = (2\,UFl_4 + KFl) + 2\,(KCHO_2) + 2\,H_2O + CO_2$$

versinnlichen.

Oxalsäure zersetzt die Lösung des Urankaliumoxyfluorids in ähnlicher Weise, wie die Ameisensäure, jedoch unter Bildung von Nebenproducten; ein braunrother Niederschlag wurde mit dem grünen gemengt erhalten, welcher sich als das zuerst von Ebelmen beschriebene Uranoxydulhydrat erwies.

Ein Versuch, die Reduction, statt durch Einwirkung des Sonnenlichtes, bei höherer Temperatur zu bewirken, misslang. Eine mit Ameisensäure angesäuerte Lösung in einem zugeschmolzenen Rohre auf 120° erhitzt, blieb unverändert. — Das entsprechende Urankaliumoxychlorid scheint durch gleiche Agentien nicht reducirbar zu sein. Bei einer Vergleichung der Chlor- und Fluorverbindungen des Urans (die Iod- und Bromverbindungen sind noch zu wenig bekannt) zeigt sich als die ausgesprochenste Verschiedenheit die weit grössere Beständigkeit der letzteren. Das Urandichlorid ist flüchtig, sehr löslich, ja sogar zerfliesslich, die entsprechende Fluorverbindung dagegen ist nicht flüchtig und völlig unlöslich. Gleichen Charakter zeigen die Kalium-Doppelsalze; das Urankaliumoxychlorid lässt sich nur schwierig darstellen, und kann nicht umkrystallisirt werden, während sich das Fluorsalz mit Leichtigkeit erhalten und wiederholt ohne Zersetzung umkrystallisiren lässt. Es ist bemerkenswerth, dass, während das Fluorsalz sich unter dem gleichzeitigen Einflusse von Sonnenlicht und reducirenden Agentien so sehr empfindlich zeigt, das Chlorid diese Eigenschaft nicht im Geringsten besitzt. (*Berl. akad. Ber. S. 299. Mai 1866.*)

Ueber die Einwirkung des Chloriods auf Schwefelkohlenstoff und über die dabei entstehenden Producte,

von Rudolph Weber.

Wenn man Dreifach-Chloriod in Schwefelkohlenstoff einträgt, so bildet sich unter lebhafter Wärmeentwickelung eine tiefbraun gefärbte, sehr unangenehm riechende Flüssigkeit, in welcher Chlorschwefel, flüssiger Chlorkohlenstoff und ein krystallisirbarer, Chloriod und Chlorschwefel enthaltender Körper sich befindet. Diese Reaction erfolgt aber auch schon, wenn man auf Iod, welches in Schwefelkohlenstoff gelöst ist, Chlorgas einwirken lässt. Das Chlor wird rasch und

vollständig absorbirt. Die tiefvioletrothe Flüssigkeit verändert bald ihre Farbe; die Lösung nimmt einen dunkelbraunen Farbenton an. Da die zur Zersetzung des Schwefelkohlenstoffes erforderliche Menge von Chlor sehr erheblich ist, so findet bei dieser Reaction eine sehr bedeutende Vermehrung des Volumens statt. Die Beendigung der Reaction erkennt man daran, dass die Wärmeentwickelung nachlässt, und die Flüssigkeit eine weinrothe Farbe zeigt. Aus der erkaltenden Lösung sondern sich dann reichlich prismatische Krystalle ab, welche leicht das Zuleitungsrohr verstopfen. Man erhält sie gross und schön ausgebildet, wenn man die warme Flüssigkeit nach Beendigung der Reaction recht langsam erkalten lässt.

Die von den erwähnten Krystallen abgegossene Flüssigkeit besteht im Wesentlichen aus einem Gemische von Chlorschwefel und Chlorkohlenstoff. Der grösste Theil des Iods steckt in der krystallisirten Substanz, welche in dem erkalteten Gemische der getrennten Flüssigkeiten nur schwierig löslich ist. Um den in der Auflösung befindlichen flüssigen Chlorkohlenstoff zu gewinnen, schüttet man dieselbe in kaltes Wasser, befördert die Zerlegung des Chlorschwefels durch Umrühren, ersetzt später das Wasser durch verdünnte Kalilauge und destillirt schliesslich das Product mit concentrirter Kalilauge. Man erhält auf diesem Wege, vorausgesetzt, dass die zur Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs erforderliche Menge Chlor zugeführt worden ist, den Zweifach-Chlorkohlenstoff in reinem Zustande.

Da die Zersetzung des erzeugten Chloriods sofort stattfindet, das dabei abgeschiedene Iod sogleich wieder Chlor aufnimmt und überträgt, so genügt eine verhältnissmässig geringe Menge von Iod, um die Zersetzung des Chlorkohlenstoffs durch Chlor einzuleiten. Das Iod wird nach Beendigung des Processes zum grossen Theile als Bestandtheil der erwähnten Krystalle abgesondert. Ist die Menge des Iods indessen zu gering, so geht der Zersetzungsprocess schwierig und langsam vor sich. Mit 4 Grm. Iod wurde die Zersetzung von 35 Grm. Schwefelkohlenstoff herbeigeführt. Dabei sonderten sich am Schlusse der Operation noch reichlich Krystalle aus.

Die Einwirkung des Chloriods auf Schwefelkohlenstoff findet auch bei Gegenwart von Wasser statt. Bekanntlich löst sich Dreifach-Chloriod leicht in Wasser auf. Die gelbgefärbte Lösung bläut die Stärke nicht, röthet auch nicht das Chloroform. Schüttelt man diese Lösung im verdünnten Zustande mit Schwefelkohlenstoff, so verschwindet die gelbe Farbe derselben und es nimmt der Schwefelkohlenstoff die bekannte Rosafärbung an, welche freies Iod ihm ertheilt.

Die Krystalle, welche man durch langsame Abkühlung der Flüssigkeit nach Beendigung der Chloreinwirkung erhält, sind, im Chlorstrome getrocknet, orangerothe flächenreiche Prismen; sie zerfliessen an der Luft rasch zu einer braunen Flüssigkeit. Mit Wasser zersetzen sie sich unter Zischen und unter Abscheidung von Schwefel. Verdünnte Salpetersäure löst sie klar auf. Erhitzt man sie rasch in einem offenen Glasrohre, so zersetzen sie sich; Chlor, Chloriod und Chlorschwefel entstehen. In einem zugeschmolzenen Rohre vorsichtig erhitzt

schmelzen die Krystalle zu einer braunen Flüssigkeit. Hierbei sublimirt etwas gelbes Chloriod. Die nicht zu stark erhitzte geschmolzene Masse bildet nach einiger Zeit wieder ein Aggregat von rothen Krystallen. Mit Schwefelkohlenstoff zersetzt sich die Verbindung.

Die Zusammensetzung der Krystalle entspricht der Formel: $ICl_3 + 2SCl_2$:

		I.	II.	III.
S	7,87	8,27	8,48	8,04
I	31,17	30,97	31,20	—
Cl	60,96	60,46	60,63	60,34.

Jaillard hat früher eine Verbindung von Chlor, Iod und Schwefel durch Einwirkung von Chlor auf ein Gemenge von Chlor und Schwefel erhalten, welche nach seinen Analysen die Zusammensetzung $ICl_3 + SCl$ haben sollte. Der Verf. hat diese Verbindung in der von Jaillard angegebenen Weise dargestellt und im Widerspruche mit Letzterem gefunden, dass dieselbe mit der oben beschriebenen Verbindung genau übereinstimmt. (*Poggend. Annal. Bd. 128. S. 459. Aug. 1866.*)

Ueber einige Reductionsversuche mit Zink,

von Dr. C. Stahlschmidt.

Zinkstaub, welcher auf jeder Zinkhütte leicht zu haben ist, und aus metallischem Zink, Zinkoxyd, kohlensaurem Zinkoxyd, etwas Blei und Cadmium besteht, wird mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure so lange in Berührung gelassen, bis sich Wasserstoff entwickelt, und dann mit Wasser gewaschen. Das auf diese Weise erhaltene Zinkpulver giebt, wenn es mit einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Kali mehrere Tage lang in Berührung bleibt, salpetrigsaures Kali und freies Kali; die Menge beider ist aber eine geringe. Beim Erhitzen auf 60° findet Reduction unter Ammoniakbildung und Stickgasentwickelung statt, aber salpetrigsaures Kali entsteht ebenfalls nur wenig. Beim Kochen entweicht viel Stickgas, viel Ammoniak, und viel freies Kali bleibt in der Lösung, aber fast kein salpetrigsaures Salz. Setzt man aber der Lösung vorher Ammoniak zu, so findet die Reduction zu salpetriger Säure bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch und stets unter Bildung von Kali und Stickgas statt, deren Mengen abhängig sind von der Temperatur, welche durch die Reaction selbst erhöht wird. Um nach dieser Methode salpetrigsaures Kali darzustellen, verfährt der Verf. folgendermaassen:

Eine bei 30—40° gesättigte Lösung von Salpeter wird mit ungefähr $^1/_{10}$ des Vol. Ammoniak versetzt und zu der in einem Kolben befindlichen Flüssigkeit Zinkpulver in nicht zu grosser Menge zugesetzt. Beim ruhigen Stehen erwärmt sich das am Boden befindliche Zinkpulver, weshalb es nöthig ist, durch Umschütteln und Abkühlen des Kolbens, die Temperatur der Flüssigkeit nicht über 50° steigen zu lassen. Nach kurzer Zeit bringt man frisches Zink hinzu und verfährt auf

gleiche Weise und wiederholt dies so lange, bis nur noch geringe Mengen von Salpeter unzersetzt sind. Um dieses zu erfahren, wird eine geringe Menge der Flüssigkeit so lange gekocht, bis alles Ammoniak verflüchtigt und das darin gelöste Zinkoxyd gefällt ist, worauf die von demselben abgegossene klare Lösung mit dem 3—4fachen Vol. Sprit versetzt wird. Bei Gegenwart von viel Salpeter entsteht ein starker, flockiger, krystallinischer Niederschlag von demselben, im entgegengesetzten Falle nur eine Trübung. Durch Zusatz von Salpetersäure wird unter Freiwerden von salpetriger Säure alsdann in der Flüssigkeit ein Niederschlag von Salpeter gebildet. Versetzt man die heisse Flüssigkeit unmittelbar mit Salpetersäure, so deutet ein starkes Aufbrausen von Stickoxyd ebenfalls die Reduction des Salpeters an.

Findet sich nur noch wenig Salpeter unverändert vor, so wird die Flüssigkeit vollständig abgekühlt, und nach einiger Zeit, während welcher sich das Zink abgesetzt hat, dieselbe abgegossen und so lange in einem Kolben gekocht, bis alles Ammoniak verflüchtigt ist, worauf sie abfiltrirt wird. In derselben finden sich nun der Hauptmasse nach salpetrigsaures Kali, mehr oder weniger unzersetzter Salpeter, Zinkoxydkali und salpetrigsaures Zink und Cadmiumoxyd; letzteres jedoch nur in geringen Mengen. Indem man in die kochende Lösung längere Zeit Kohlensäure einleitet, wird unter Bildung von salpetrigsaurem Kali und kohlensaurem Kali Zink und Cadmiumoxyd gefällt und die Lösung enthält dann, ausser dem salpetrigsauren Kali, nur noch salpetersaures und kohlensaures Kali. Durch Versetzen derselben mit verdünnter Salpetersäure wird das kohlensaure Kali in Salpeter umgewandelt und dieser auf dem Wege der Krystallisation von dem salpetrigsauren Kali getrennt.

Wenn man eine concentrirte Salpeterlösung mit einem Ueberschusse von Salpeter, Ammoniak und viel Zink versetzt, so tritt eine so heftige Reaction ein, dass die ganze Masse aus dem Kolben geschleudert wird; die Temperatur steigt dabei bis zum Kochen der Flüssigkeit unter vollständiger Reduction des Salpeters zu Kali. Bei Gegenwart von Kali anstatt Ammoniak tritt dasselbe ein, unter heftiger Entwickelung von Stickstoff und Ammoniak.

Das metallische Zink verhält sich also bei Gegenwart von Ammoniak oder Kali gegen die salpetersauren und salpetrigsauren Salze, wie das Natriumamalgam, welches nach De Wilde (*Centralbl. 1865. S. 480*) die salpetersauren Verbindungen des Kalis und Natrons, unter Bildung von salpetrigsauren Salzen, von Stickoxydul, Stickgas und Ammoniak reducirt. Verf. hat nicht untersucht, ob bei der Reduction mit Zink auch Stickoxydul gebildet werde; möglich ist es, weil die Reduction bei diesem Processe bis zu einer Addition des Wasserstoffes zu Ammoniak ebenfalls ausgedehnt wird. Die Aehnlichkeit der Wirkungen beider Körper machen es wahrscheinlich, dass das Zink unter den angegebenen Bedingungen das Natriumamalgam in vielen Fällen zu ersetzen im Stande ist und vielleicht für viele Reductionen, die weniger energisch verlaufen dürfen, statt desselben mit Vortheil in der organischen Chemie angewandt werden kann. Nach Maly (*Centralbl. 1865. S. 623*) bildet

sich, wenn ein Gemenge von Zink und kohlensaurem Zinkoxyd in heisse Kalilauge eingetragen wird, unter Addition des freiwerdenden Wasserstoffs ameisensaures Kali.

Gegen andere unorganische Verbindungen wirkt das Zink auf dieselbe Weise; ein Gleiches findet bei organischen salpetersauren Verbindungen, z. B. beim salpetersauren Aethyloxyd und wahrscheinlich bei allen Nitroverbindungen statt.

Ausser den salpetersauren Verbindungen werden auch noch *andere unorganische* und *organische Körper* in alkalischer Flüssigkeit reducirt. Zu den ersten gehören z. B. die iodsauren Salze; während diese sofort in Iodmetalle umgewandelt werden, bleiben die chlorsauren Salze selbst beim Erwärmen unverändert. Zu den organischen Verbindungen gehört unter anderen das rothe Blutlaugensalz, welches in gelbes umgewandelt wird, ferner das Indigoblau, welches zu Indigoweiss reducirt wird. Für die Darstellung der kalten Indigoküpe ist der Zinkstaub ein vorzügliches Mittel, indem der Indigo in einer ammoniakalischen Flüssigkeit rasch reducirt wird und die Zinkküpe vor der Vitriolküpe den Vortheil besitzt, dass die gefärbten Waaren leichter zu reinigen sind und keine Rostflecke bekommen. Indem man den Indigo mit dem Zinkstaube zusammen in die Mühle bringt, wird das Zerreiben desselben erleichtert; dabei braucht die Vertheilung nicht so weit getrieben zu werden wie gewöhnlich, indem schon Indigo, welcher mit Wasser in einer Reibschale gerieben wurde, sehr bald durch das Zink in Lösung ging.

Gegen *Wasser* verhält sich der Zinkstaub, wie gewöhnliches Zink gegen verdünnte Säure, d. h. in dieser Form ist das Zink befähigt, das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zu zersetzen. Selbstverständlich darf hierunter nicht verstanden werden, dass das Zink das Wasser unter lebhafter Gasentwickelung zersetze, sondern die Einwirkung ist nur eine allmälige, langsame. Durchschnittlich entwickelt 1 Vol. nasser Zinkstaub in 24 Stunden 1 Vol. Wasserstoff, wobei wohl vorausgesetzt werden darf, dass bei höherer Temperatur eine raschere Zersetzung des Wassers eintritt.

In letzterer Zeit hat Dufour die Dampfkesselexplosionen in der Weise zu erklären versucht, dass er ein Ueberhitzen des Wassers annimmt, aus dem sich von Zeit zu Zeit, plötzlich, wie bei Flüssigkeiten, welche beim Kochen stark stossen, eine grosse Menge Dampf entwickelt. Das Wasser geht nach demselben dann leicht in diesen Zustand über, wenn durch Kochen alle Luft aus demselben vertrieben ist, indem dadurch der Anstoss zu einer continuirlichen Dampfentwickelung fortgenommen wird. Bringt man in solche Flüssigkeiten pulverige Körper, oder solche, welche, wie Platinblech, Luft an der Oberfläche verdichtet enthalten, so findet eine plötzliche, überaus heftige Dampfentwickelung statt, welche nach und nach in ein ruhiges Sieden übergeht, so lange dauernd, als noch Luft vorhanden ist. Dufour hat deshalb vorgeschlagen, in den Dampfkesseln ein Zurückbleiben des Siedens auf die Weise zu verhindern, dass in denselben durch einen schwachen galvanischen Strom eine fortwährende Gasentwickelung hervorgerufen wird.

Einfacher möchte es sein, die Gasentwickelung durch eine Hand

voll Zinkstaub hervorzurufen, welche dann von Zeit zu Zeit erneuert werden müsste.

Zum Schlusse mag hier noch die Einwirkung des Zinkstaubes auf *lösliche Schwefelmetalle* erwähnt werden. Die grosse Menge des Zinkoxyds, welches in dem Zinkstaube enthalten ist, befähigt den letzteren, die löslichen Schwefelmetalle auf gleiche Weise wie das Kupferoxyd zu zersetzen. Bringt man z. B. Schwefelbarium mit Zinkstaub zusammen, so bildet sich Schwefelzink und Barythydrat. Diese Methode ist wohlfeiler als die mit Kupferoxyd und liefert gute Resultate. (*Poggend. Ann. Bd. 128. S. 466. Juli 1866.*)

Ueber ein Vorkommen des Augits als Fumarolenbildung,

von Prof. vom Rath.

„Eine Meile südlich von Andernach zwischen den Dörfern Plaidt, Saffig und Ochtendunk erhebt sich auf der rechten Seite des Nette-Flusses eine vielgipfelige vulkanische Hügelgruppe, deren höchster Punkt (der grosse Wannen) 902 p. F. üb. M. erreicht. Dieselbe besteht aus kegelförmigen Schlackenhügeln, theils aus deutliche Krater tragenden Vulkanen, welche sämmtlich auf das Genaueste von Herrn von Dechen in seinem Werke „Geognostischer Führer zum Laacher See" beschrieben worden sind. — In einem der nördlichsten Schlackenhügel dem sog. grossen Eiterkopf, wird die Schlacken- und Aschenmasse des Berges von einer unregelmässig sich verästelnden Spalte durchsetzt, welche sich durch das Vorkommen des alle Wandungen der Kluft bedeckenden Eisenglanzes als eine ehemalige Fumarolenöffnung erweist. Der Eisenglanz, zuweilen mit prächtig blauer Farbe angelaufen, bildet theils sehr kleine durch das herrschende Rhomboëder begrenzte Krystalle, theils Tafeln, parallel der Basis ausgedehnt, welche bis einen Zoll Grösse erreichen. Neben den einfachen finden sich auch sehr eigenthümlich ausgebildete Zwillingskrystalle. Auf den Eisenglanzen sitzen zuweilen sehr kleine lebhaft gelbe Krystalle, welche mit dem Eisenglanze in einer solchen Weise verbunden, resp. in denselben theilweise eingewachsen sind, dass man für beide Mineralbildungen eine gleichzeitige und gleichartige Entstehung anzunehmen sich unbedingt gezwungen sieht. Da nun für den Eisenglanz die Entstehung auf dem Wege der Sublimation keinem Zweifel unterliegt (nachdem zuerst E. Mitscherlich die Art und Weise dieser Bildung näher dargelegt), so muss für die gelben Krystalle, welchem Minerale sie auch angehören, dieselbe Entstehungsweise in dem vorliegenden Falle zugestanden werden. Wenngleich die in Rede stehenden Krystalle so klein sind, dass nur an den grösseren unter ihnen mit Hülfe einer Lupe die Form erkannt werden konnte, so war es doch durch mehrfache Messungen am Goniometer möglich, die Gleichheit der Krystallform mit derjenigen des Augits zu constatiren. Auch die kleinsten erweisen sich unter einem wenig ver-

grössernden Mikroskope betrachtet als zierlichst ausgebildete Augite. Ihre Form ist die bei den eingewachsenen Augiten gewöhnliche: das verticale rhombische Prisma, welches in der vorderen Kante ungefähr 87° misst, nebst Längs- und Querfläche, und in der Endigung das gewöhnliche schiefe Prisma, dessen Flächen sich unter $120^1/_2{}^0$ schneiden. Es wurde nicht versäumt vor dem Löthrohre den Kieselsäure-Gehalt der Krystalle zu constatiren.

Die in Rede stehenden gelben Kryställchen finden sich in jener Spalte nicht nur auf den Glanzen, sondern noch in einer anderen Weise des Vorkommens, welche die oben ausgesprochene Bestimmung der Krystalle bestätigt. Die Fumarolen-Spalte ist nämlich zum Theil erfüllt oder auch umschlossen von einer sehr lockeren vulkanischen, kaum zusammengebackenen Asche, welche offenbar von den Dämpfen der Fumarole durchzogen und verändert worden ist. Die schwarzen Augite, welche einen wesentlichen Bestandtheil der Lava dieser Berge bilden, sind in gesetzmässiger paralleler Verwachsung bedeckt mit sehr kleinen neugebildeten Augiten, von derselben Art, wie jene, welche auf den Eisenglanzen sitzen. Auf letzteren sitzen sie in unregelmässiger Weise, auf den Augiten sind sie indess durch die ursprünglichen Krystalle, welche zur Unterlage dienten, in ihrer Stellung bestimmt worden."

Dass durch Sublimation gebildete Silicate vorkommen, hat schon früher Scacchi behauptet (vergl. *Roth, Der Vesuv, eine Monographie. S. 380*). Er hatte auf Schlacken- und Leuchtophyrblöcken in dem Fosso di Cancherone am Vesuv, wo nach vielen Anzeichen eine vulkanische Bocca bestand, kleine glänzende Melanitkrystalle beobachtet, und deshalb angenommen, dass sie durch Sublimation gebildet wären, da sie nur an der Oberfläche und nicht im Innern des Gesteins sich finden, und an einem Orte vorkommen, der einst vulkanischen Exhalationen ausgesetzt gewesen war. Gleich diesen Melaniten nahm er nun auch von mehreren anderen, auf ähnliche Weise am Vesuv vorkommenden Silicaten, wie von Hornblende, Sodalith, Feldspath, Glimmer, Augit u.s.w. an, dass sie auf ähnliche Weise durch Sublimation gebildet seien. Da indessen für Silicate die nur in Rissen, Spalten oder Höhlungen eines Gesteines, und nicht in demselben eingeschlossen vorkommen, noch andere Bildungsweisen möglich sein konnten, so war dies blosse Vorkommen für die Annahme einer Bildung durch Sublimation nicht überzeugend genug, und deshalb die Annahme von Scacchi auch mehrfach bezweifelt und bestritten. Die Beobachtung eines Vorkommens von Augit auf dem offenbar durch Sublimation gebildeten Eisenglanze in einer Fumarolenspalte aufsitzend, ist daher von grossem Interesse, weil es für diese Bildung beweisend und nun auch nicht mehr daran zu zweifeln ist, dass die übrigen von Scacchi beobachteten Silicate durch Sublimation von Chlor- oder Fluorverbindungen mit Wasserdämpfen gebildet sind. Ebenso ist es nun auch als erwiesen anzunehmen, dass der in den Kupferöfen von Sangerhausen vorgekommene Feldspath sich auf eine ähnliche Weise durch Sublimation gebildet hat. (*Berl. Akad. Ber. 1866. S. 281.*)

Ueber die mit dem Namen „Speise" bezeichneten Hüttenproducte,

von C. Rammelsberg.

Mit dem Namen „Speise" belegt man eigenthümliche Hüttenproducte, welche beim Verschmelzen von Blei-, Kupfer-, Nickel- und Kobalterzen fallen, wenn dieselben Arsen, Antimon oder Wismuth enthalten, was bei den ersteren zuweilen, bei den beiden letzteren stets der Fall ist. Nach dem Schmelzprocesse heissen sie Blei-, Kupfer-, Nickel- oder Kobaltspeise.

Die Speisen sind Legirungen stark elektronegativer Metalle: Arsen, Antimon, Wismuth, mit elektropositiven: Nickel, Kobalt, Eisen, Kupfer, Blei, (Silber); besonders aber scheint die Gegenwart von Nickel und Kobalt, welche mit Arsen sich leicht legiren, die Bildung von Speise zu veranlassen. Bilden sie sich gleichzeitig mit Stein (Schwefelmetallen) und mit Werkblei, so lagern sie sich zwischen beiden ab, was die Folge hat, dass sie beim Entfernen von beiden etwas einschliessen. Aber ihre Eigenthümlichkeit folgt schon daraus, dass sie mit dem metallischen Blei nicht zusammenschmelzen, ja zuweilen fast bleifrei sind, trotzdem sie das Werkblei im Stichherde bedecken.

Will man zu einem Ueberblicke ihrer Zusammensetzung gelangen, so wird man nur aus der Uebereinstimmung verschiedener Speisen Schlüsse ziehen dürfen, da die Masse wohl nicht selten regulinisches Metall oder Schwefelmetalle (Stein) enthält. Nach den elektronegativen Bestandtheilen mögen hier Arsen-, Antimon- und Wismuthspeisen unterschieden werden, von denen jene die häufigsten sind.

1. *Arsenspeisen.* — Eine aus Westphalen stammende, grossblättrige, kupferrothe Speise, deren Gewicht 7,762 betrug, hatte die Zusammensetzung:

Schwefel	2,29
Arsen	41,10
Nickel	47,64
Kupfer	6,37
Eisen	2,60
	100,00

Die Mischungsverhältnisse, denen man am häufigsten begegnet, sind: I. R_3As_4; II. R_3As_2; III. R_2As (R_7As_4 bis R_9As_4); IV. R_5As_2; wo R = Ni — Co — Ni; Cu — Ni — Fe; Ni — Co — Fe; Ni — Co — Fe — Cu,

I. II. III.

wo R = Ni oder NiCo Ni oder NiCu Ni oder NiFe od. CoFe

IV.

NiFe oder CoFeCu.

2. *Antimonspeisen.* — Nur die raffinirte Kupferspeise vom Andreasberge ist untersucht

$$(Cu, Fe, Co)_5 Sb_2.$$

3. *Antimon-Wismuthspeisen.* — Die Speisen, welche zu den folgenden drei Analysen dienten, waren von der Stephanshütte im Zipser Comitat in Ungarn, von der Verschmelzung von Fahlerzen stammend.

I. Blättrig, z. Th. feinkörnig, von weisser Farbe; spec. Gew. 7,552.

II. Z. Th. zweigliedrig krystallisirt, sonst blättrig, fast silberweiss, dem Antimon ähnlich; spec. Gew. = 7,524.

III. Körnig und blättrig; spec. Gew. = 7,00.

	I.	II.	III.
Arsen	1,71	0,28	0,66
Antimon	63,34	75,27	76,03
Wismuth	5,84	6,44	13,74
Kupfer	24,33	18,49	0,38
Eisen	4,38	1,00	Spur
Nickel	0,40	0,61	9,19
	100,00	100,00	100,00

Sie geben bei der Berechnung:

I. $(Cu, Fe)_4 (Sb, Bi)_5$
II. $Cu (Sb, Bi)_2$
III. $Ni (Sb, Bi)_4$

Bei den Berechnungen ist As = 75, Sb = 120, Bi = 208, Cu = 63,4, Fe = 56, Co = 59 angenommen.

Die Speisen, gleich den natürlich vorkommenden Arsen- und Antimonlegirungen, sind isomorphe Mischungen, und diese zeigen in Folge der Heteromorphie der Metalle verschiedene Krystallformen.

1. *Reguläre.* Die Gruppe des Speiskobalts enthält die Mischungen: R_2As_3, RAs_2, RAs_3, wo R = Ni, oder = Co, oder = Co, Ni, Fe ist.

2. *Viergliedrige*: Ni_5As_4 und Ni_2As, oder Ni_7As_4.

3. *Zweigliedrige:* $NiAs_2$ (Weissnickelkies, Breithaupt), $FeAs_2$ $Cu(SbBi)_2$.

4. *Sechsgliedrige*: NiAs (Rothnickelkies), NiSb (Antimonnickel), $CuSn_2$. (*Poggend. Ann. Bd. 128. S. 441. August 1866.*)

Ueber den Einfluss der Kreide bei der Buttersäure- und Milchsäuregährung,

von Béchamp.

Bei seinen Untersuchungen über die Gährung hat sich der Verf. gefragt, ob die einzige Wirkung, welche die Kreide bei der Buttersäure- und Milchsäuregährung äussert, darin besteht, die Neutralität der Flüssigkeit zu erhalten. Die weisse Kreide, wie sie sich in der oberen Schicht der Kreideformation findet, scheint zum grössten Theile aus den mineralischen Schalen einer verschwundenen mikroskopischen Thierwelt zu bestehen. Nach Ehrenberg gehören diese Reste zahllosen organi-

schen Wesen an, allein unabhängig von diesen Resten organischer Wesen, welche nicht mehr sind, enthält die weisse Kreide heute noch eine ganze Generation viel kleinerer Organismen als alle diejenigen, welche wir kennen, viel kleiner als alle Infusorien oder Mikrophyten, welche sich bei der Gährung studiren lassen; sie wirken mit einer seltenen Energie als Ferment, und beim gegenwärtigen Standpunkt unserer Wissenschaft müssen wir sie als die mächtigsten Fermente betrachten, die es giebt, indem sie sich von den verschiedenartigsten organischen Substanzen ernähren, worüber der Verf. später noch ausführliche Mittheilungen machen wird. Wenn man ein Stück Kreide von einem Blocke, wie er aus dem Steinbruche kommt, aus der Mitte herausbricht, zerreibt, in reinem destillirten Wasser vertheilt und unter dem Mikroskop beobachtet, so findet man im Gesichtsfelde glänzende, sehr zahlreiche Punkte, welche in lebhaft zitternder Bewegung begriffen sind. Der Verf. sieht diese Punkte als kleine lebenden Organismen an. Um dies zu beweisen, bediente er sich zweier Proben. Die erste besteht darin, zu zeigen, dass diese Moleküle Fermente sind, die zweite, sie zu isoliren und zu analysiren, d. h. zu zeigen, dass sie aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff im organischen Zustande bestehen.

Einwirkung der Kreide auf die Stärke. — 420 Gr. eines Teiges, welcher 20 Gr. Stärke, 30 Gr. Kreide aus der Mitte eines Blockes und 4 Tropfen Kreosot enthielt, wurden innig gemischt. Gleichzeitig machte man ein ähnliches Gemenge, zu welchem an Stelle der Kreide reiner kohlensaurer Kalk genommen war, welcher frisch dargestellt und 48 Stunden lang der Luft ausgesetzt worden war. Am anderen Tage schienen sich beide Gemenge in gleichem Zustande zu befinden. Am dritten Tage fing der kreidehaltende Teig an flüssig zu werden und am darauf folgenden Tage war er ganz flüssig, während der kohlensauren Kalk enthaltende Teich sich nicht geändert hatte. Die löslichen Theile der flüssigen Mischung enthielten lösliche Stärke und Spuren von Dextrin. Am 14. November 1864 mischte der Verf. 100 Gr. Stärke mit 1500 CC. Wasser, 100 Gr. Kreide und 10 Tropfen Kreosot. Bald trat Verflüssigung und Entwickelung von Kohlensäure und Wasserstoff ein. Am 30. März 1866 wurde das Product der Reaction analysirt. Man erhielt:

absoluten Alkohol	4 C.-C. bei + 15°
Buttersäure	8,0 Gr.
krystallisirte Essigsäure	5,2 Gr.

Bei einem anderen Versuche wurde ausser obigen Producten noch eine beträchtliche Menge milchsaurer Kalk gefunden.

Einwirkung der Kreide auf Rohrzucker. — Am 25. April 1865 wurden 80 Gr. sehr weisser Rohrzucker, 1400 Gr. Kreide und 1500 C.-C. kreosothaltiges Wasser gemischt; die Analyse vom 14. Juni ergab:

absoluter Alkohol	2,6 C.-C. bei + 15°
Buttersäure	4,5 Gr.
krystallisirte Essigsäure	6,8 Gr.
krystallisirter milchsaurer Kalk	9,0 Gr.

Diese Resultate wiederholen sich stets. Reiner kohlensaurer Kalk dagegen ist ohne Einwirkung, vorausgesetzt, dass man vorsichtig die Berührung mit der Luft gehindert hat.

Folgende zwei Beobachtungen theilt der Vf. noch mit: Die Kreide verliert ihre Wirkung auf Rohrzucker, sowie auf Stärke, wenn man sie feucht bis 300° erhitzt. Wenn man die hinreichende Vorsicht anwendet, so findet man nach der Gährung kein anderes Ferment als dasjenige, welches man in der Kreide beobachtet, aber in grösseren Mengen.

Gehalt der Kreide an organischer Substanz. — Ein Block Kreide wurde in schwacher Salzsäure gelöst, die nicht gelösten Theile auf einem Filter gesammelt, mit angesäuertem Wasser gewaschen, bis die durchlaufende Flüssigkeit frei von Kalk war und der feuchte Niederschlag vom Filter genommen, ohne dabei letzteres zu berühren. Man vertheilt ihn auf einer Glasplatte in dünner Schicht und trocknet ihn bei Abschluss von Staub. 100 Gr. Kreide hinterlassen so 1,15 Gr. bei 100° getrocknete Substanz; 100 Theile von diesem Rückstand, zuvörderst bei 160° getrocknet und dann eingeäschert, bestehen aus:

Wasser (abgegeben zwischen 100 und 160°)	2,47 Gr.
Organische Substanz (Glühverlust)	7,17 „
Mineralischer Rückstand	90,36 „
	100,00 Gr.

Um die Zusammensetzung der organischen Substanz zu finden, wurde der bei 100° getrocknete Niederschlag analysirt; es ergab sich:

Kohlenstoff	1,053
Wasserstoff	0,740
Stickstoff	0,128

Bei der Stickstoffbestimmung hat man sich durch einen besonderen Versuch überzeugt, dass der dazu verwandte kohlensaure Kalk, für sich geglüht, keine Spur von Ammoniak gab.

Es folgt hieraus, dass man mit der Kreide allein ohne Zusatz einer stickstoffhaltigen Substanz Rohrzucker und Stärke zur Gährung bringen, und ausser Alkohol auch noch Essigsäure, Buttersäure und Milchsäure erzeugen kann. Der Verf. schlägt vor, das Ferment der Kreide *Mikrozyma Cretae* zu nennen. (*Compt. rend. T. 63. pag. 451. Septembre.*)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Bereitung von sogenanntem chromsauren Kupfer, von Dr. Julius Stinde. Die als chromsaures Kupfer im Handel vorkommende dunkelgrüne Flüssigkeit ist eine Auflösung des neutralen chromsauren Kupferoxydes in Ammoniak. Da jedoch diese Verbindung im technischen Gebrauche nur als chromsaures Kupfer bezeichnet wird, so findet es der Verf. gerechtfertigt diesen Namen beizubehalten.

Die Darstellung dieses in der Färberei häufig Anwendung findenden Präparates ist eine sehr einfache. Der Verf. giebt hier die Methode, welche das billigste und einfachste Arbeiten zulässt, ohne der Güte des Productes Abbruch zu thun.

In einer grossen Steingut- oder Porsellanschale löse man unter Anwendung von Wärme 1 Theil doppelt-chromsaures Kali in 20 Theilen Wasser und gebe, wenn das-

selbe gelöst ist, 2 Theile gepulverten Kupfervitriol hinzu. Man trägt Sorge, dass die Lösung des doppelt-chromsauren Kalis nicht zu sehr abkühle, sondern erhalte sie während des Eintragens des Kupfervitriols nahezu im Sieden, das verdampfte Wasser wird durch heisses ersetzt. Nach erfolgter Lösung des Kupfervitriols wird die Flüssigkeit mit einer concentrirten und vorher erwärmten Lösung von gewöhnlicher Soda versetzt. Man bedarf an krystallisirter Soda nahezu 1 Gewichtstheil und an siedendes Wasser 2 Theile.

Die Sodalösung wird in kleinen Portionen zu der zu fällenden Flüssigkeit gesetzt. Es entsteht sogleich bei dem Eingiessen der Sodalösung ein brauner Niederschlag, der Anfangs wieder gelöst wird, später jedoch constant bleibt. Zu gleicher Zeit entweicht Kohlensäure, welche ein Uebersteigen der ganzen Masse veranlassen kann, wenn die Sodalösung in zu grossen Portionen auf einmal zugesetzt wird. Wenn auf Zusatz der Sodalösung kein Aufbrausen mehr erfolgt, ist die Fällung beendet. Die Schale bleibt nun kurze Zeit ruhig stehen, bis sich das chromsaure Kupferoxyd abgesetzt hat. Die überstehende Flüssigkeit wird mit einem kleinen Glasheber so weit wie möglich abgenommen und der Niederschlag mit kochendem Wasser aufgerührt. Man wäscht mit siedendem Wasser behufs der Entfernung des durch Wechselzersetzung entstandenen schwefelsauren Kalis.

Nach dreimaligem heissen Auswaschen wird das heisse Wasser mit kaltem vertauscht, da ein fortwährendes Auswaschen mit heissem Wasser zu viel von dem Niederschlage lösen würde. Man wäscht den Niederschlag 5 bis 6mal aus, worauf derselbe genügend von schwefelsaurem Kali und Natron befreit ist, trocknet ihn durch gelindes Eindampfen zu einem dünnen Brei und versetzt diesen mit Ammoniakflüssigkeit von 0,91 spec. Gewicht.

Der Niederschlag von chromsaurem Kupferoxyd löst sich mit grosser Leichtigkeit in der Ammoniakflüssigkeit und man thut gut, nur sehr kleine Mengen der letzteren auf einmal hinzuzufügen, da nur sehr wenig zur Lösung erforderlich ist und ein Ueberschuss an Ammoniak vermieden werden muss. Die resultirende, schön dunkelgrüne Lösung von chromsaurem Kupferoxyd-Ammoniak wird rasch durch Flanell filtrirt, auf 25° Baumé gebracht und in gut zu verkorkende Flaschen gefüllt. *(Hamburger Gewerbeblatt. 1866, S. 121.)*

Ueber das Vorkommen von Quercetin in Calluna vulgaris, von Dr. Fr. Rochleder. Das Quercetin ist bis jetzt nur in wenigen Pflanzen fertig gebildet vorfunden worden. Bollei hat in den Früchten von *Hippophaë rhamnoides* und *Rhamnus tinctoria*, so wie in dem Holze von *Rhus Cotinus* diesen Körper aufgefunden. In den grünen Theilen von *Calluna vulgaris* ist eine nicht unbedeutende Menge von Quercetin enthalten. Werden die oberirdischen Theile dieser Pflanze zerschnitten, mit Weingeist ausgekocht und der Auszug zum Erkalten gestellt, so scheidet sich eine grosse Menge von wachsartigen Körpern ab, von denen später die Rede sein wird. Wird das vom Wachse abfiltrirte Decoct im Wasserbade abdestillirt, um den Weingeist zu verjagen, so scheidet sich aus dem wässrigen Rückstande der Destillation etwas Quercetin, gemengt mit wachsartigen und fetten Substanzen ab, während die Hauptmenge des Quercetin, mit Hülfe der übrigen Bestandtheile, in Wasser gelöst erhalten wird. Durch Schütteln mit Aether wird das Quercetin ausgezogen, der Aether abdestillirt und der Rückstand zur Krystallisation an einen kühlen Ort gestellt. Nach kurzer Zeit ist das Quercetin in mohnsamenartigen Krystallhäufchen, welche von einer dicken Mutterlauge durchtränkt sind, ausgeschieden. Man spült mit Wasser diese Masse aus dem Destillirgefässe, setzt Weingeist zu, erwärmt bis zur vollständigen Lösung und filtrirt diese in ein Gefäss mit Wasser. Das Quercetin scheidet sich noch etwas unrein ab, wird daher noch einmal durch Lösen in Weingeist und Fällen mit Wasser gereinigt. Zur weiteren vollkommenen Reinigung ist das Umkrystallisiren aus heisser Essigsäure anzuempfehlen. Es hat, so dargestellt, alle dem Quercetin zukommenden Eigenschaften, giebt mit Bleizucker-Lösung den charakteristischen rothen Niederschlag, mit salpetersaurer Silberlösung die Reductionserscheinung und zeigte, bei 127° C. im Kohlensäurestrome getrocknet, die Zusammensetzung, welche das Quercetin aus Quercitrin bei dieser Temperatur getrocknet besitzt.

C	=	59,67	59,66
H	=	3,50	3,64
O	=	36,83	36,70
		100,00	100,00

Ob die Blätter von mehreren *Rhododendron* und von *Ledum palustre* fertig gebildetes Quercetin enthalten, wird in Kurzem ausgemittelt sein. Aus den Blättern von *Ledum palustre* kann Quercetin erhalten werden; ob es als Quercitrin darin enthalten ist, steht Verf. eben im Begriff zu bestimmen. Die Gerbsäuren dieser Pflanzen erfordern noch einige Zeit, Verf. hofft ihre Beziehung zum Gerbstoffe der Rosskastanie bald festgestellt zu haben. *(Wiener Akad. Ber. Bd. 53. S. 369. März 1866.)*

Ueber die isomeren Zustände des Styrols, von Berthelot. Die Formel $C_{16}H_8$ repräsentirt zwei auf verschiedene Weise darstellbare Kohlenwasserstoffe. Der eine präexistirt im Styrax und kann aus demselben extrahirt werden. Der andere ist ein Zersetzungsproduct zimmtsaurer Salze. Die Identität beider glaubte man deshalb nicht annehmen zu dürfen, weil ersterer sich leichter als der zweite durch Wärme in ein polymeres (Metastyrol) umwandeln lasse.

Die chemischen Eigenschaften sind in der That nach dem Verf. bei beiden Körpern dieselben. Die Einwirkung von Schwefelsäure, Salpetersäure, Brom und Iod sowie von iodhaltigem Iodkalium zeigen keine wesentlichen Verschiedenheiten. Indessen scheint es unbestreitbar, dass der Kohlenwasserstoff aus Styrax eine grössere Fähigkeit zeigt sich unter dem Einflusse von Wärme oder von Reagentien in ein Polymeres umzuwandeln. Es giebt jedoch bestimmtere Merkmale, welche beide Kohlenwasserstoffe unterscheiden.

Der Kohlenwasserstoff aus den zimmtsauren Salzen übt keinen Einfluss auf polarisirtes Licht aus, während der aus Styrax die Polarisationsebene um — 3° dreht. Beide Kohlenwasserstoffe in demselben Verhältniss mit concentrirter Schwefelsäure vermischt (4 Theile Säure auf 3 Theile Kohlenwasserstoff) geben ungleiche Wärmemengen, die sich wie 3:4 verhalten, wobei die grösste Entwickelung (30000 Calorien auf ein Aeq. $C_{16}H_8$) dem Kohlenwasserstoffe aus Styrax entspricht.

Der Kohlenwasserstoff aus Styrax besitzt also Rotationskraft, ist veränderlicher und entwickelt bei der Metamorphose in Polymere mehr Wärme, während der Kohlenwasserstoff aus Zimmtsäure optisch inactiv, weniger veränderlich ist und weniger Wärme entwickelt. Es ist das ein neuer Beweis für die Beziehung, die der Verf. früher zwischen diesen Eigenschaften herzustellen gesucht hat. *(Compt. rend. T. 63. p. 518. Septembre 1866.)*

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

ANZEIGER.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Lehrlingsstelle - Gesuch.

Ein junger talentvoller Mann will als **Lehrling** in einer **chemischen Fabrik** oder Laboratorium etc. eintreten. Offerten unter K. K. 795 bes. HH. **Haasenstein & Vogler** in Frankfurt a. M.

Grauer **essigsaurer Kalk** wird gesucht. Offerten erbitten **Haasenstein & Vogler** in Frankfurt a. M. unter Chiffre J. L. 771.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 63. Neue Folge. 11. Jahrg. 24. November 1866.

Inhalt. Ueber die fossilen Brennmaterialien und deren Hauptunterscheidungsmerkmale, von Dr. H. Fleck. — Ueber Selenbromür, von R. Schneider. — Ueber das Volumengesetz von Semenoff, von Maumené. — Ueber die Bildung der Trithionsäure, von Langlois. — Ueber die relativen Intensitäten des directen und zerstreuten Sonnenlichtes, von R. E. Roscoe und J. Baxendell. — Zusammensetzung des Pulque, von Boussingault. — Ueber die Darstellung des festen Phosphorwasserstoffs, von F. Rüdorff.

Ueber die fossilen Brennmaterialien und deren Hauptunterscheidungsmerkmale,

von Dr. H. Fleck.

Die Frage nach den Ursachen des Backens und Sinterns der Steinkohlen hat in neuerer Zeit eine wissenschaftliche Erklärung in dem zweiten Bande des bei R. Oldenburg in München erschienenen Werkes „über die Steinkohlen Deutschlands und anderer Länder Europas (ihre Natur, Lagerungsverhältnisse, Verbreitung, Geschichte, Statistik und technische Verwendung)“ gefunden, deren ausführlichere Darlegung im Interesse aller Kohlen-Consumenten und Producenten sein dürfte. Aus diesem Grunde versucht es der Verfasser des in dem obengenannten Werke angedeuteten Abschnittes „über den chemischen und physikalischen Charkater der Stein- und Schwarzkohlen“ seine Ansichten über die Ursachen des Backens und Sinterns in Folgendem mitzutheilen:

Dass die physikalischen Eigenschaften der Kohlen mit dem Mengenverhältniss der in ihnen enthaltenen Elemente: Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff im Einklange stehen, ist bereits von mehreren Chemikern, unter denen Richardson und Regnault voranstehen, zu beweisen versucht worden; doch scheiterten die Bemühungen dieser Autoren zuletzt an dem Mangel hinreichender analytischer Belege aus mehreren bekannten Kohlengebieten, und noch in seinem neuesten technisch-chemischen Werke spricht sich Knapp bei Erwäh-

nung dieses Umstandes dahin aus, dass die Eigenschaften der Kohle zu backen und zu sintern mit deren chemischen Zusammensetzung nicht in Einklang zu bringen sei. Es musste daher dem Verfasser Dieses bei Ausarbeitung einer Monographie über dieses Thema vor Allem daran gelegen sein, sich zur Erlangung vielseitiger Anhaltepunkte aus allen deutschen Kohlendistricten Kohlenproben zur chemischen Untersuchung zu verschaffen, um auf Grund der erlangten Versuchswerthe Gesetzmässigkeiten in der angedeuteten Richtung aufstellen zu können. Zu dem Zwecke wurden aus den sächsischen, schlesischen und westphälischen Kohlendistricten, aus den Saalbecken, dem Inde- und Wormreviere, aus dem Saarbrücker Kohlenbecken, aus den Badener, Oberbayerischen, Böhmischen und Ober-Pfälzer Kohlendistricten die Hauptrepräsentanten der dasigen Kohlensorten chemisch geprüft und die aus diesen Untersuchungen hervorgehenden Resultate mit den bereits vorliegenden und in vielen Abhandlungen zerstreut vertheilten anderer Analytiker zusammengestellt und nach diesen so erlangten Werthen eine wissenschaftliche Eintheilung der Kohlen in folgenden Gruppen:

I. Backkohlen,
II. Back- und Gaskohlen,
III. Gas- und Sandkohlen,
IV. Sinterkohlen und Anthracite

versucht, deren endliche Bestätigung die chemische Prüfung als das hauptsächlichste, ja einzig zuverlässige Mittel zur Beurtheilung einer Kohlenqualität erkennen lässt.

Was zunächst die hier angenommene Eintheilung der fossilen Brennstoffe in vier Hauptsorten anbelangt, so sind dabei die Namen derselben als allen Betheiligten gleichverständlich und den physikalischen Charakter hervorhebend, allen anderen mehr provinciellen Bezeichnungen, als da sind: Kalkkohlen, Schmiedekohle, Flammkohle, Kohkskohle u. s. w. vorgezogen worden, ohne jedoch damit einräumen zu wollen, dass da, wo die Namen Back-, Sinter- und Gaskohlen in einzelnen Districten Anwendung erfahren, die mit denselben belegten Kohlensorten denselben auch, im Vergleich zu deren physikalischem Charakter, vollständig verdienen; denn die isolirte Stellung, welche die meisten der Hauptkohlendistricte Deutschlands zu einander noch einnehmen, hat dem Praktiker die Möglichkeit eines vollgültigen Vergleiches der Kohlen verschiedener Becken noch im Ganzen zu wenig zu Theil werden lassen, als dass nicht z. B. Sinterkohlen da genannt werden, wo eigentlich der Name Gaskohle mehr am Platze wäre, und in dem einen Becken gewisse Kohlensorten mit dem Namen Backkohlen belegt werden, die in einem anderen, wirkliche Backkohlen liefernden, Sinterkohlen heissen müssten.

Die zur Beantwortung der angeregten Frage zunächst liegende Untersuchung erstreckt sich auf die Beurtheilung und Erklärung des Kohlenbildungsprocesses vom chemischen Standpunkte.

Die fossilen Brennstoffe (Torf, Braunkohlen, Molassenkohlen,

Schwarzkohlen, Steinkohlen) sind Vermoderungsproducte von Vegetabilien, deren vorwaltend bei Luftabschluss und unter Wasser verlaufender, durch den Einfluss mittlerer Temperaturen unterstützter Zersetzungsprocess auf einer in und aus der organischen Pflanzensubstanz stattfindenden Entwickelung von Kohlensäure und Sumpfgas (Grubengas) beruht, welche, als Zersetzungsproducte auftretend, zum Theil von dem über den vermodernden Pflanzen stehenden oder denselben adhärirenden Wasser absorbirt werden (Kohlensäure), zum Theil aus der Flüssigkeit oder dem feuchten Fossil in gewisser Gleichmässigkeit entweichen (Sumpfgas, Grubengas), und sich der Atmosphäre beimischend mit derselben explosive Gasgemische (schlagende Wetter), bilden können. Die Quantitäten beider sich entwickelnder Gase sind einander äquivalent, und ihre in gleichen Zeiträumen auftretenden Volumina von dem Verlaufe des Vermoderungsprocesses und den ihn befördernden Bedingungen, Temperatur und Feuchtigkeit, abhängig. Der Vermoderungsrückstand, der fossile Brennstoff, besitzt eine den organischen Bestandtheilen des vermodernden Pflanzenstoffes der Art und Menge nach entsprechende Zusammensetzung. Die dem Fossil beigemengte Mineralsubstanz (Aschebestandtheile) ist von den localen Verhältnissen, unter denen sich die vermodernde Pflanze befindet, ihrer Art und Menge nach abhängig, und steht zu dem Aschengehalte der ursprünglichen Pflanze, und dem in Wasser unlöslichen Bestandtheile des letzteren nur dann in bestimmtem Verhältnisse, wenn eine Infiltration durch kohlensäurehaltiges Wasser gelöster Stoffe, wie die des Bitterspaths in den Spaltungsräumen der Kohle von Grube Itzenplitz in Saarbrücken, oder mechanisch vertheilter Schlammmassen nicht stattgefunden hat.

Diese Thatsachen sind in dem obenerwähnten Werke über die Steinkohlen Deutschlands (Bd. II. S. 215—236) ausführlicher entwickelt worden, und bilden die Grundlage, auf welcher fortbauend es möglich ist, aus der Zusammensetzung eines Fossils auf dessen Verwerthbarkeit in der Praxis bestimmte Schlüsse zu ziehen.

Aus der chemischen Untersuchung verschiedener Holzsorten ergiebt sich nämlich, dass die Menge des in denselben enthaltenen Wasserstoffes grösser ist, als zu dessen Vereinigung mit dem in der organischen Pflanzensubstanz vorhandenen Sauerstoff und Stickstoff nothwendig erscheint, sofern man letztere beiden Körper in der Pflanze mit Wasserstoff zu Wasser und Ammoniak verbunden annehmen will, oder bei der Zersetzung ersterer eine Bildung von Wasser und Ammoniak adoptirt, hervorgegangen aus der Wechselwirkung dieser drei Grundstoffe. Hiernach kann man, ohne deshalb dem wirklichen Sachverhalte vorzugreifen, den Wasserstoff in der organischen Pflanzensubstanz als zum Theil gebunden (d. h. durch den vorhandenen Sauerstoff und Stickstoff beanspruchbar), und zum Theil disponibel (d. h. zur Bildung von Kohlenwasserstoffverbindungen verwendbar) betrachten, so dass also z. B.

in der organischen Substanz von:	Kohlenstoff	disponibler Wasserstoff	nicht disponibler Wasserstoff	Sauerstoff und Stickstoff
	p. c.	p. c.	p. c.	p. c
Stroh	46,86	0,36	5,87	46,99
Wiesenheu	50,27	0,88	5,43	43,42
Weissbuchenholz	48,50	0,51	5,66	45,33
Eichenholz	49,95	0,57	5,49	43,99
Birkenholz	49,38	0,71	5,54	44,37
Kiefernholz, altes	50,19	0,67	5,46	43,68
- junges	50,89	0,95	5,35	42,81

enthalten sind, oder auf 1000 Pfund Kohlenstoff in der organischen Pflanzenmasse sind vorhanden:

in	disponibler Wasserstoff	gebundener Wasserstoff
Stroh	5,55 Pfund	125,26 Pfund
Wiesenheu	17,70 -	107,80 -
Weissbuchenholz	10,40 -	117,65 -
Eichenholz	11,42 -	110,00 -
Birkenholz	15,13 -	108,80 -
Kiefernholz, altes	13,35 -	108,80 -
- junges	18,70 -	105,30 -

Letztere Berechnung ist aus folgender Formel abgeleitet:

Wenn C den Procentgehalt an Kohlenstoff in der aschenfreien Substanz,
- W - - - disponiblem Wasserstoff in der - -
- W_1 - - - gebundenem Wasserstoff in der - -
- S - - - Sauerstoff und Stickstoff in der - -

einer Pflanze oder eines Fossils ausdrückt, so ist:
C p. c. Kohlenstoff, $(W + W_1)$ p. c. Wasserstoff, 8 p. c. Sauerstoff = 100.

Der gebundene Wasserstoff W_1 berechnet sich aus der Annahme, dass 8 p. c. Sauerstoff 1 p. c. Wasserstoff binden, mithin ist $W_1 = \frac{S}{8}$, und dieser Werth, von der Gesammtzahl des Wasserstoffgehaltes abgezogen, liefert als Differenz den disponiblen Wasserstoff = W.

Um nun zu berechnen, wie viel disponibler und gebundener Wasserstoff auf 1000 Pfund Kohlenstoff in der organischen Pflanzenmasse enthalten sind, bedient man sich der obigen Formel, und erhält in den Gleichungen:

$$C : W = 1000 : x;\ x = \frac{W \cdot 1000}{C} = \text{disponiblem Wasserstoff.}$$

$$C : W_1 = 1000 : y;\ y = \frac{W_1 . 1000}{C} = \text{gebundenem Wasserstoff.}$$

In den fossilen Brennstoffen begegnet man einer mit dem fortschreitenden Vermoderungsprocesse stetig wachsenden Zunahme an disponiblem, und Abnahme an gebundenem Wasserstoff, deren Mengenverhältnisse jedoch selbstverständlich abhängig sein müssen von der ursprünglichen Zusammensetzung der vermodernden Pflanze, so dass z. B. durch Vermoderung des Kiefernholzes sich eine Steinkohle bilden kann, welche 94,5 p. c. Kohlenstoff, 4,85 p. c. Wasserstoff, 0,65 p. c. Sauerstoff enthält, und in ihrer Zusammensetzung der Steinkohle vom Flötz Gyr in Centrumgrube (Revier Etschweiler) sehr nahe steht, während bei der Vermoderung des Weissbuchenholzes, den Austritt gleicher Mengen Sumpfgas und Kohlensäure vorausgesetzt, sich eine Steinkohle erzeugt, bestehend aus 82,5 p. c. Kohlenstoff, 4,2 p. c. Wasserstoff, 13,3 p. c. Sauerstoff, welche in ihrer Zusammensetzung der Steinkohle des II. Flötzes vom Bürgerschachte bei Zwickau fast völlig gleich kommt.

Diese Vermoderungsproducte erzeugen sich aber unter allmäligem Austritt obiger Gase, langsam und in der Weise, dass sich immer zunächst Braunkohlen oder Torf, ihrer Abstammung und Structur nach verschiedener Pflanzenreste, bilden, deren weitergreifender Zersetzungsprocess die Entstehung kohlenstoffreicherer und sauerstoffärmerer Fossilien, wie Molassenkohle, Wälderkohle es sind, bedingt, und mit dem Uebergange in eigentliche Steinkohle endigt. — Wirken nun auf derartige Vermoderungsreste plutonische Einflüsse gleichzeitig ein, so entstehen aus ersteren Verkohlungsproducte, welche in zweifacher Form auftreten, und einerseits anthracitische Kohlen bilden, andererseits zur Erzeugung bituminöser Schiefer Veranlassung geben können. Im Verlaufe der chemischen Untersuchung der Steinkohlen Deutschlands waren zwei Sorten Steinkohlen aus Berghaupten in Baden unter der Bezeichnung: Kohlen bester und geringer Qualität eingeliefert worden, von denen die erstere eine grauschwarze, schieferige, leicht zerbrechliche Masse bildet, welche aus 80,92 p. c. Kohlenstoff, 3,65 p. c. Wasserstoff, 7,37 p. c. Sauerstoff, 8,06 p. c. Asche bestand, und auf

1000 Pfund Kohlenstoff 33,78 Pfund disponiblen Wasserstoff
1000 - - 11,39 - gebundenen -

enthielt, während die zweite geringere Qualität 10,02 p. c. Kohlenstoff, 1,16 p. c. Wasserstoff, 4,08 p. c. Sauerstoff, 84,75 p. c. Asche enthielt, und auf

1000 Pfund Kohlenstoff 68,03 Pfund disponiblen Wasserstoff
- - - 43,86 - gebundenen -

besass, von graphitähnlichem Fettglanze, sehr weich und leicht zerreiblich erschien, und als ein bituminöser Talkstein zu betrachten ist, welcher in den oberen Schichten der Berghauptener Kohlenlager in grösseren Quantitäten auftritt, und eine Veränderung der ursprünglichen, jedenfalls der Mulenkohle von Stockheim sehr ähnlichen, backenden Kohle durch plutonische Einflüsse voraussetzt, in Fol-

deren die Backkohle zur anthracitischen Sinterkohle umgewandelt, und durch Verdichtung entweichender Theerdämpfe in den überlagernden Talksteinschichten ein bituminöser Schiefer gebildet wurde. Demnach sind die Anthracite und bituminösen Schiefer (Bogheadkohle), sowie jedenfalls ein grosser Theil der Sinterkohlen des Inde- und Wormreviers, die Anthracite von Südwales und Pennsylvanien als secundäre Umwandlungsproducte in der Fossilienbildung zu betrachten und von den eigentlichen Vermoderungsfossilien zu unterscheiden; gleichzeitig aber giebt uns das im Vorhergehenden entworfene Bild über den Uebergang der Pflanzen in den fossilen Zustand genügend Zeugniss für die Mannigfaltigkeit der Braun- und Steinkohlen in ihrer Zusammensetzung, und die durch letztere bedingten physikalischen Verschiedenheiten derselben. Eine Reihe zahlreicher Erörterungen über das Verhalten der Fossilien unter dem Einflusse höherer Temperaturen, nach welchem sich namentlich deren Eintheilung in Back- und Sinterkohlen bestimmt, liess in der Berechnung des disponiblen und gebundenen Wasserstoffs auf 1000 Gewichtstheile vorhandenen Kohlenstoffs ein Mittel erkennen, den physikalischen Charakter, und zumal das angedeutete Verhalten der Kohlen höherer Temperatur gegenüber, als von der chemischen Zusammensetzung abhängig zu betrachten und zu beurtheilen.

Die Eigenschaften der Kohlen zu backen und dichte geflossene Kohks zu liefern, sind dadurch bedingt, dass auf 1000 Pfund Kohlenstoff nicht weniger als 40 Pfd. disponibler Wasserstoff enthalten sind; man kann demnach alle Kohlen, welche eine diesem Verhältnisse entsprechende Zusammensetzung besitzen, als Back- oder Kohkskohlen im engeren Sinne betrachten, während alle Kohlen von geringerem Gehalte an disponiblem Wasserstoff den Sinterkohlen, den Sand- und Gaskohlen angehören. Da mit dem gebundenen, d. h. nicht disponiblen Wasserstoffe auch der Sauerstoffgehalt ein grösserer ist, so steht zu erwarten, dass sobald solche bei 100° getrocknete sauerstoffreiche Kohlen schnell einer Zersetzungstemperatur, welche der des Wassers nahe liegt, ausgesetzt werden, sich die chemisch gebundenen Gase, Wasserstoff und Sauerstoff, in Form von gasförmigen Kohlenwasserstoff- und Kohlensauerstoffverbindungen entwickeln werden. Die Quantität der aus den Stein- und Braunkohlen zu erzielenden Gase wird daher, einen gleichen Aschengehalt und gleich hohe Zersetzungstemperaturen vorausgesetzt, dem nicht disponiblen, also gebundenen Wasserstoffe proportional wachsen. Als Gaskohle im weitesten Sinne kann daher jede Kohle, welche mindestens 20 Pfund gebundenen Wasserstoff auf 1000 Pfd. Kohlenstoff enthält, angesehen werden; der Werth einer solchen Gaskohle ist aber gleichzeitig abhängig von ihrem Gehalte an disponiblem Wasserstoffe, durch dessen Anwesenheit die Leuchtkraft des Gases in Folge gelöster Kohlenwasserstoffdämpfe erhöht werden muss. Kohlen, welche einen Gehalt von wenigstens 20 Pfd. gebundenem und 40 Pfund disponiblem Wasserstoffe besitzen, sind daher als die besten Kohlensorten mit dem Namen Back- und Gaskohlen belegt worden. Gaskohlen ohne hervorragend backende

Eigenschaft, d. h. mit weniger als 40 Pfd. disponiblem Wasserstoff, liefern bei ihrer Verkohlung auch schwer backende, leicht zertrümmerte, sandige Kohks, und führen daher den Namen Sandkohlen, unter denen die Braunkohlen als Hauptrepräsentanten auftreten.

Tritt endlich der Gehalt an disponiblem Wasserstoff unter 40, und der an gebundenem unter 20 Pfd. zurück, dann verändern die in dieser Weise zusammengesetzten Kohlen bei der Verkohlung ihre Volumen nur wenig, sie sinken im Kohksofen schwach zusammen, und geben bei wenig Gasausbeute auch lockere gesinterte Kohks; sie heissen Sinterkohlen.

Die Anthracite stehen in Folge ihres geringsten Gasgehaltes überhaupt ausser aller Beziehung zu dem Verkohkungs- oder Vergasungsprocesse, und sind den Kohks selbst gleich zu rechnen. Von den bis jetzt bekannten bilden die Anthracite von Südwales den Uebergang zu den, ersteren am nächsten stehenden Sinterkohlen.

Diese Betrachtungsweise lässt uns in dem Wasserstoffgehalte der Fossilien, und dessen Verhältniss dem Kohlenstoffgehalte gegenüber einen Maassstab zur Beurtheilung ihrer physikalischen Eigenschaften nach ihrer chemischen Zusammensetzung erkennen, und gestattet nun die Eintheilung der Kohlen in folgende vier Hauptsorten:

Auf 1000 Pfund Kohlenstoff:

I. über 40 Pfd. disponibler, unter 20 Pfd. gebundener Wasserstoff: Backkohlen;

II. über 40 Pfd. disponibler, über 20 Pfd. gebundener Wasserstoff: Back- und Gaskohlen.

III. unter 40 Pfd. disponibler, über 20 Pfd. gebundener Wasserstoff: Gas- und Sandkohlen.

IV. unter 40 Pfd. disponibler, unter 20 Pfd. gebundener Wasserstoff: Sinterkohlen; Anthracilte.

Um für diese Ausdrucksweise ein klares Bild zu erlangen, wurde in dem II. Bande des erwähnten Werkes über die Steinkohlen Deutschlands versucht, eine graphische Karte der chemischen Zusammensetzung der Brennmaterialien zu entwerfen, auf welcher durch verticale Linien der disponible, durch horizontale Linien der gebundene Wasserstoff ausgedrückt, und mittels eines auf der Karte errichteten Achsenkreuzes auf der Zahl 40 des disponiblen und 20 des gebundenen Wasserstoffes die Eintheilung der Brennmaterialien in die vier Hauptgruppen verdeutlicht werden sollte.

Die Bedeutung einer solchen graphischen Karte für die Praxis ergiebt sich, wenn man versucht, die bis jetzt untersuchten Steinkohlen Westphalens mit Hülfe derselben zu beurtheilen.

Auf Seite 282 jenes Werkes sind die Steinkohlen Westphalens ihrer Zusammensetzung nach verzeichnet, und es berechnet sich aus letzterer in denselben der disponible und gebundene Wasserstoff zu folgenden Werthen:

Steinkohlen	disponibler	gebundener
	Wasserstoff	
1) Zeche Stülzer und Nenack. Flötz Nötgersbank	45,87	11,20
2) - Victoria Matthias. - Anna	53,48	8,23
3) - Kunstwerk. - Sonnenschein	46,73	5,60
4) - Hundsrücken. - Hitzberg	38,61	5,21
5) - Vereinigt Portiussiegen. - Hagenscheidt	40,00	4,74
6) - Eggelsberg. Flötz Stenmannsbank	46,30	7,87
7) - Friedrich Wilhelm. Flötz Siebenhandbank	49,26	11,67
8) - und Flötz Präsident	40,00	18,08
9) - Francisca Tiefbau. Hangendes Flötz	40,00	19,16
10) - Louise Tiefbau. Flötz 8	44,05	20,70
11) - Dorstfeld. Flötz No. 7	40,65	15,15
12) Flötz Friedrich (oberer Th.)	45,66	18,80
13) Zeche Vereinigt Hamburg. Flötz I.	43,67	9,31
14) Esskohle. Flötz Caspar Friedrich	40,49	9,80
15) Esskohle. Zeche Margarethe	44,25	9,39
16) Zeche Verein. Westphalia. Flötz K.	46,30	9,12
17) - Krone	39,22	10,48
18) - Zollverein	43,67	15,65
19) - Johannes Erbstolle	43,86	4,42
20) - Pluto	59,88	7,67
21) - Schafberg. Flötz Alexander	44,05	6,86
22) - Glücksburg. - Flottwell	38,91	13,16
23) - Franz	39,84	15,87
24) - Launa bei Minden	43,67	14,60
im Mittel:	44,60	11,00

Trägt man diese Werthe als Ordinaten eines rechtwinkligen Coordinatensystems in der Weise auf, dass die verticalen Linien den disponiblen, die horizontalen Linien den gebundenen Wasserstoff einer Kohlenqualität bezeichnen, so schneiden sich diese rechtwinklig auf einander errichteten Linien in einem Punkte, dessen Lage zu dem Achsenkreuze den physikalischen Charakter des Fossiles repräsentirt. Man wird finden, dass die in dieser Weise aufgetragenen Punkte fast sämmtlich denjenigen Quadraten des Achsenkreuzes angehören, welche die unter dem Namen Backkohlen bezeichneten Kohlensorten einschliessen, die ihrer Lage nach mit der Abnahme des disponiblen Wasserstoffs an backenden Eigenschaften verlieren und folgende Reihenfolge einnehmen:

No. 20. Zeche Pluto.
- 2. - Victoria Matthias, Flötz Anna,
- 7. - Friedrich Wilhelm - Siebenhandbank,

No. 16. Zeche Verein. Westphalia, Flötz B.,
- 6. - Engelsberg, Flötz Steinmannsbank,
- 3. - Kunstwerk, - Sonnenschein,
- 1. - Sülzer Neuack, Flötz Nötgersbank,
- 10. - Louise Tiefbau, - 8.
- 12. - Verein. Dorstfeld, - Friedrich,
- 15. - Margarethe, Flötz Hauptflötz,
- 21. - Schafberg, - Alexander,
- 18. - Zollverein,
- 24. - Launa bei Minden,
- 13. - Verein. Hamburg, Flötz No. 1.
- 19. - Johannes Erbstolle,
- 11. - Dorstfeld, Flötz No. 7,
- 9. - Francisca Tiefbau, Hangendes Flötz,
- 8. - Präsident, Flötz Präsident,
- 23. - Glücksburg, - Franz,
- 14. Flötz Caspar Friedrich bei Kirchhörde,
- 5. Zeche Vereinigt Portiussiegen, Flötz Hagenscheidt,
- 22. - Glücksburg, Flötz Flottwell,
- 17. - Krone,
- 4. - Hundsrücken, Flötz Hitzberg,

Da nun die backenden Eigenschaften in dem Grade abnehmen, als der disponible Wasserstoff nach der Linie 40 zurücktritt, sich also die Kohlen in ihrer Lage der Grenze der Back- und Sinterkohlen nähern, so beginnt hier die Reihe der mageren Kohlen mit der Kohle Nr. 11 Zeche Dorstfeld, Flötz 7 und die Kohle Nr. 4, von Zeche Hundsrücken, Flötz Hitzberg erscheint als die magerste, in ihrer Lage den Sinterkohlen angehörende. Die in dieser Reihenfolge verzeichneten mageren Kohlen gehören aber gleichzeitig den tieferen Flötzen an, von denen diejenigen von Zeche Glücksburg, Krone und Hundsrücken bereits zu den Sinterkohlen gehören. Als Back- und Gaskohlen, d. h. sauerstoffreiche Backkohlen, sind bis jetzt nur die von Zeche Louise Tiefbau, Flötz 8 befunden worden, denen die von Zeche Vereinigt Dorstfeld, Flötz Friedrich am nächsten stehen. Gas- und Sandkohlen in dem Sinne der diese Bezeichnung einschliessenden chemischen Zusammensetzung, wie solche das Saarbecken in vorwaltendem Grade enthält, besitzt, wie es scheint, Westphalen nicht, sowie auch die Anzahl der Sinterkohlen, für welche das Inde- und Wormrevier als Hauptvertreter zu betrachten ist, nur als eine geringe und nur in den tiefsten Flötzlagern vorkommende zu bezeichnen ist. Das Vorkommen von gut backenden Kohlen in dem Westphälischen Kohlendistricte lässt letzteren aber auch als denjenigen erscheinen, in welchem der Kohksofenbetrieb sich wesentlich günstig gestalten muss. Obgleich sich die Backkohlen im Allgemeinen durch grössere Festigkeit als die Gas- und Sinterkohlen auszeichnen, und demnach das bei ihrer Förderung gewonnene Kohlenklein, wie es hauptsächlich die Anlage von Aufbereitungs- und Verkohkungsanstalten beansprucht, der Qualität nach gering zu nennen ist, so bietet doch gerade die Leichtigkeit, mit welcher an

dieser Kohlensorte der Verkohkungsprocess verläuft und die durch diesen Umstand bedingte Vereinfachung der Kohksofeneinrichtungen eine Reihe von Vortheilen, die bei den meisten übrigen Kohlen Deutschlands in deren Verwendung zum Verkohkungsprocesse nicht auftreten können. Der Verf. Dieses behält sich vor, in einer späteren Abhandlung über die Bedingungen, welche sich an die Errichtung bestimmter Kohksofeneinrichtungen bei Beurtheilung der Kohlenqualitäten knüpfen, ausführlicher zu berichten, und glaubt hier im Allgemeinen nur folgende Sätze als aus dem Vorhergehenden sich ergebende Consequenzen aufstellen zu dürfen.

Durch den hohen Gehalt an disponiblem Wasserstoffe und die mit demselben zunehmende Eigenschaft, unter Einwirkung hoher Temperaturen im Verkohkungsprocesse aufgetrieben zu werden und dadurch einen porösen Verkohkungsrückstand zu liefern, ist es erforderlich, dass Backkohlen in dicken, durch ihr eigenes Gewicht drückenden Lagen zur Verkohkung gelangen. Es ergiebt sich hieraus die Nothwendigkeit der Anlage von Kohksöfen von mehr hoher als flacher Form und verhältnissmässig geringer Sohlenfläche bei entsprechender Gewölbhöhe.

Die während des Verkohkungsprocesses auftretenden Gase und Dämpfe werden bei Backkohlen reicher an Kohlenwasserstoffverbindungen sein und daher bei ihrer Verbrennung höhere Wärmeeffecte bedingen, als die bei der Verkohkung von Gas- und Sandkohlen auftretenden sauerstoffreicheren Verkohkungsgase. Hieraus folgt, dass unter Erzielung dichter Kohksmassen gleiche Volumina aus mit Backkohlen gefüllten Kohksöfen entweichender Dämpfe einer vielseitigeren Ausnutzung fähig sind, als aus Gas- und Sandkohlen entweichender Dämpfe und Gase.

Wie schon erwähnt, ist es unter den deutschen Kohlenbecken vorzüglich das westphälische, welches sich durch einen grossen Reichthum an Kohlen mit vorwaltend backenden Eigenschaften auszeichnet; ihm am nächsten scheint das böhmische und schlesische Kohlenrevier zu stehen, in welchen beiden Districten bis jetzt die Pilsener Kohlenlager in Böhmen und die Kohlen der Segengottesgrube, die Graf Hochberggrube und Fuchsgrube in Niederschlesien als die backendsten zu betrachten sind. Hieran reihen sich die Kohlen von Märisch Rassitz und die Schaumburger Wälderkohle, welche letztere, ihren etwas hohen Aschengehalt abgerechnet, zu den besten Backkohlen zu rechnen sind, indem in ihnen der Gehalt an disponiblem und gebundenem Wasserstoffe so hoch erscheint, dass sie sich bereits in ihrer Lage auf der graphischen Karte an der Grenze der Backkohlen und Back- und Gaskohlen befinden. (Steinkohlen Deutschlands, Bd. II.)

Die Aufgabe nun folgender Untersuchungen auf dem hier angebahnten Gebiete wird darin bestehen, den physikalischen Charakter der übrigen deutschen Kohlenlager nach dem hier besprochenen Maassstabe, wie es über das westphälische Becken bereits geschehen, specieller in das Auge zu fassen, um hierdurch dem grösseren Publicum Gelegenheit zu geben, sich ebenso, wie es über die Industrie- oder Bodenerzeugnisse einzelner Districte Deutschlands schon längst möglich

geworden, auch über die Qualität der wichtigsten Brennmaterialien, der Steinkohlen, ein klares Bild zu verschaffen. (*Polyt. Journ. Bd. 118. S. 146.*)

Ueber das Selenbromür,

von R. Schneider.

Nach Serullas können sich Brom und Selen in verschiedenen Verhältnissen verbinden; die beständigste Verbindung scheint nach ihm diejenige zu sein, die auf 1 Theil Selen 5 Th. Brom enthält. Weiter giebt Serullas an, das Brom verbinde sich mit gepulverten Selen unter Zischen und Wärmeentwickelung zu einer braunrothen, an einzelnen Stellen gelbgefärbten Masse, die an der Luft rauche und wie Chlorschwefel rieche. Beim Erhitzen zersetze sie sich zum Theil in die Elemente, zum Theil sublimire sie unzersetzt zu einer gelben Masse: mit Wasser zerlege sie sich unter Ausscheidung einiger Selenflocken in sich lösende selenige Säure und Bromwasserstoffsäure.

Nach den Beobachtungen des Verf. bestehen zwischen Selen und Brom zwei wohlcharakterisirte Verbindungen nach einfachen Verhältnissen, in denen sich auf die gleiche Menge Selen die Brommengen verhalten = 1 : 4. Diese Verbindungen sind das *Selenbromür* = SeBr und das *Selenbromid* = $SeBr_4$.* Hier soll zunächst vom Selenbromür die Rede sein.

Das Selenbromür kann leicht durch directe Verbindung seiner Elemente erhalten werden. Fügt man in einem mit Glasstöpsel verschliessbaren Glase zu Selen in Stücken allmälig Brom, so findet sofort unter starkem Zischen und beträchtlicher Temperaturerhöhung die Vereinigung beider Elemente statt. Die Wirkung ist, auch wenn man das Selen tropfenweise hinzufügt, so heftig, dass ein Theil der Masse an die Wände des Gefässes geschleudert wird. Wendet man auf 1 Th. Selen 1 Th. Brom oder genauer auf 15,9 Th. Selen 16 Th. Brom an, und überlässt den Inhalt des geschlossenen Gefässes einige Zeit ruhig sich selbst, so vereinigt sich schliesslich Alles zu einer dunkelblutrothen, durchaus gleichmässigen Flüssigkeit, die allmälig vollständig auf dem Boden des Gefässes zusammenfliesst. Diese ist das Selenbromür.

Anstatt so zu verfahren, kann man auch in einem dicht verschliessbaren Glasgefässe grobes Selenpulver mit etwa der dreifachen Menge von einem völlig trockenen Schwefelkohlenstoffe übergiessen und so

* Diese Verbindung müsste in der älteren Schreibweise durch die Formel $SeBr_2$ (worin Se = 39,75) ausgedrückt, und in der entsprechenden Nomenclatur als *Selensuperbromür* bezeichnet werden. Giebt man der Molecularformel $SeBr_4$ (worin Se = 79,5), so erscheint die Bezeichnung *Selenbromid* um so mehr gerechtfertigt, als zwischen Selen und Brom nur zwei Verbindungen zu existiren scheinen. Wird die bromärmere von beiden, mag man ihr nun die Formel Se_2Br, oder SeBr ertheilen, *Selenbromür* genannt, so muss consequenter Weise die bromreichere als *Selenbromid* bezeichnet werden.

lange vorsichtig Brom in kleinen Portionen zufügen, bis das Selen eben völlig oder doch bis auf einen ganz kleinen Rest verschwunden ist. Die dunkelbraune Lösung hinterlässt nach dem (möglichst schnellen) Verdunsten des Schwefelkohlenstoffes reines Selenbromür.

Ferner wird mit Leichtigkeit Selenbromür erhalten, wenn man in einem dicht verschliessbaren Glasgefässe 5 Th. des später zu beschreibenden, bei gewöhnlicher Temperatur festen Selenbromids mit 3 Th. gepulverten Selens versetzt und durch Schütteln die Mengung beider Stoffe bewirkt. Das Gemenge beginnt bald zu erweichen und zerfliesst allmälig zu Selenbromür von ganz gleichmässiger Beschaffenheit.

Das Selenbromür ist bei gewöhnlicher Temperatur eine dunkelblutrothe Flüssigkeit, die in grösseren Massen fast schwarz und ganz undurchsichtig, in dünnen Schichten dagegen bei durchfallendem Lichte prachtvoll rubinroth erscheint. Es hat die Consistenz eines dünnen Oeles. Sein spec. Gewicht ist (bei 15°) 3,604. Es besitzt einen unangenehmen, entfernt an den des Schwefelchlorürs erinnernden Geruch, ist aber bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig flüchtig. Ueber sein Verhalten bei höherer Temperatur s. w. u.

Auf die Haut gebracht, färbt es diese dauernd rothbraun. In einem unvollkommen geschlossenen Gefässe längere Zeit sich überlassen, bedeckt es sich in Folge der Feuchtigkeitsanziehung allmälig mit einer wässrigen Flüssigkeitsschicht, die Bromwasserstoffsäure und selenige Säure enthält, während die Wände des Gefässes sich mit einer dünnen Schicht von rothem Selen überkleiden.

Das Selenbromür löst sich ohne Zersetzung und in jedem Verhältniss in Schwefelkohlenstoff mit schön rothbrauner Farbe. Auch in Chloroform ist es, wenngleich schwerer als in Schwefelkohlenstoff, doch vollständig und ohne Zersetzung löslich, denn es bleibt nach dem Verdampfen des Chloroforms von unveränderter Beschaffenheit zurück. Ganz ebenso verhält es sich gegen Bromäthyl. In Iodäthyl löst es sich gleichfalls ohne sofort Zersetzung zu erfahren; wird aber ein Gemisch aus gleichen Aequivalenten Selenbromür und Iodäthyl einige Zeit in einem geschlossenen Gefässe sich selbst überlassen, so tritt Zersetzung ein unter Bildung von Seleniodür (SeI) und Bromäthyl. Beim Erwärmen des Flüssigkeitsgemisches vollendet sich diese Reaction in weit kürzerer Zeit. — Auf dieses Verhalten des Selenbromürs, sowie auf das Seleniodür gedenkt der Vf. bei einer späteren Gelegenheit zurückzukommen.

Durch absoluten Alkohol wird das Selenbromür im Sinne der folgenden Gleichung zersetzt:

$$4SeBr = 3Se + SeBr_4$$

(oder wenn Se = 39,75: $2Se_2Br = 3Se + SeBr_2$).

Dabei scheidet sich Selen in rothen Flocken aus und der Alkohol färbt sich durch aufgelöstes Selenbromid mehr oder weniger intensiv gelbbraun. Es muss indess bemerkt werden, dass die Zersetzung sich bald verlangsamt, indem sich das ausgeschiedene Selen mit etwas zersetztem Selenbromür mengt, Anfangs eine zähflüssige, bald eine ganz harte Masse bildend, die dem weiteren Angriffe des Alkohols hart-

näckig widersteht. — Dagegen ist die Zersetzung des Selenbromürs durch absoluten Alkohol im Sinne der angeführten Gleichung eine vollständige, wenn man jenes zunächst in wenig Schwefelkohlenstoff löst und dann eine grössere Menge von Alkohol zusetzt.

1,121 Gr. Selenbromür, auf diese Weise zersetzt, gaben 0,425 Gr. = 37,31 p. C. Selen. Nach der obigen Zersetzungsgleichung sollten 37,38 p. C. erhalten werden.

Aehnlich wie gegen absoluten Alkohol scheint sich das Selenbromür gegen Benzol zu verhalten, wenigstens wird auf Zusatz desselben eine grosse Menge Selen in dunkelrothen Flocken ausgeschieden und eine gelbbraune Lösung erhalten.

In Wasser gegossen sinkt das Selenbromür in öligen Tropfen zu Boden und zersetzt sich mit den Elementen des Wassers, obwohl sehr langsam und unvolländig, im Sinne der Gleichung:

$$4SeBr + 2H_2O = 3Se + SeO_2 + 4HBr$$
$$(\text{oder } 2Se_2Br + H_2O_2 = 3Se + SeO_2 + 2HBr)$$

Die beginnende Zersetzung macht sich dadurch bemerkbar, dass sich die Tropfen des Selenbromürs mit einer Schicht von rothem Selen überkleiden. Diese eben hindert oder verlangsamt die weitere Zersetzung.

Wird Selenbromür in der 3—5fachen Menge Schwefelkohlenstoff gelöst und die Lösung auf einmal mit einer grösseren Menge von starkem (80 %) Weingeist vermischt, so erfährt es gleichfalls eine vollständige Zersetzung im Sinne der Gleichung:

$$4SeBr + 2H_2O = 3Se + SeO_2 + 4HBr.$$

Offenbar entsteht unter diesen Umständen zunächst Selenbromid, das sich aber mit dem im Weingeiste enthaltenen Wasser sofort in selenige Säure und Bromwasserstoffsäure weiter zersetzt. Die über dem ausgeschiedenen Selen stehende Flüssigkeit erscheint, wenn sonst genug Weingeist angewandt wurde, vollkommen farblos, zum Beweise dafür, dass die Zersetzung in der That eine vollständige war. Es ist bemerkenswerth, dass das bei der erwähnten Reaction in Form rother Flocken ausgeschiedene Selen, wenn es einige Zeit unter dem Gemische von Schwefelkohlenstoff und Weingeist verweilt, sich dunkelbraun färbt und sich unter bedeutender Volumverminderung in ein dichtes, vollkommen krystallinisches Pulver verwandelt.

Das Verhalten des in etwas Schwefelkohlenstoff gelösten Selenbromürs gegen wasserhaltigen Weingeist hat sich mit Vortheil zur Analyse der Verbindung benutzen lassen (gef. Se 49,18—49,55, Br 49,44—49,30; ber. Se 49,84, Br 50,16).

Während das Selenbromür durch wässrige Kali- und Ammoniaklösung nur sehr träge zersetzt wird, löst es sich unter Zersetzung in einem Gemische von Kali (oder Ammoniak) und Schwefelammonium ziemlich leicht mit brauner Farbe; die Lösung enthält neben Brommetall Kalium- oder Ammoniumsulphoselenit. Aus dieser Lösung wird durch Salzsäure gelbes Zweifach-Schwefelselen gefällt.

Das Selenbromür vermag Selen in nicht unbedeutender Menge (nach achttägigem Stehen 22 p. C.) aufzulösen; dabei wird es etwas dickflüssiger, als es in reinem Zustande ist.

Wird selenhaltiges Selenbromür mit Schwefelkohlenstoff behandelt, so löst sich das Bromür (nebst einer Spur Selen) auf, während das Selen ungelöst bleibt. Dieses Verhalten gestattet, freies Selen im Selenbromür mit Leichtigkeit nachzuweisen und es daraus abzuscheiden.

Enthält dagegen das Selenbromür überschüssiges Brom, so giebt dasselbe, wenn es in einem kurzen zugeschmolzenen Glasrohre einige Zeit auf etwa 80° erhitzt wird, ein Sublimat von Selenbromid, das sich in den kälteren Theilen des Rohres in Form kleiner brauner Krystalle ansetzt. Reines Selenbromür giebt unter diesen Umständen keine Spur von Sublimat.

Wird reines Selenbromür in einer Retorte einer langsam gesteigerten Hitze ausgesetzt, so entweicht zuerst etwas Bromdampf, dann folgt in geringer Menge ein Destillat, das im Retortenhalse zu einer dunkelbraunen krystallinischen, wesentlich aus Selenbromid bestehenden Masse erstarrt; bei etwa 225—230° destillirt der grössere Theil des Selenbromürs unzersetzt und schliesslich hinterbleibt in der Retorte etwas Selen, das erst bei bedeutend gesteigerter Hitze in die obere Wölbung der Retorte sublimirt; es erfährt also das Selenbromür bei der Destillation eine partielle Zersetzung.

Fügt man zu reinem Selenbromür noch dreimal so viel Brom, als bereits darin enthalten ist, so wird dies letztere unter Zischen und Erwärmung begierig aufgenommen: es entsteht festes Selenbromid, eine Verbindung, die durch Sublimation in ziemlich grossen blättrigen Krystallen erhalten werden kann.

Versetzt man dagegen eine Auflösung von Selenbromür in der doppelten oder dreifachen Menge Schwefelkohlenstoff mit Brom, so scheidet sich sofort ein gelbes Pulver von der Farbe des Pseudoschwefelcyans aus, das nach den bis jetzt damit angestellten Beobachtungen die Elemente des Selenbromids und des Schwefelkohlenstoffs enthält, und das zu dem bekannten, von Berzelius und Marcet entdeckten schwefligsauren Kohlensuperchlorid in eine nahe und einfache Beziehung gestellt zu sein scheint. Darüber sowie über das Selenbromid gedenkt der Verf. später Ausführlicheres zu bringen. (*Poggend. Ann. Bd. 128. S. 327. Juli 1866.*)

Kleine Mittheilungen.

Ueber das Volumengesetz von Semenoff, von Maumené. Das von Semenoff aufgestellte Gesetz *(Centralbl. 1865. S. 1110)* hält der Verf. für nicht allgemein gültig. Abgesehen davon, dass die chemische Reaction niemals durch die von Semenoff gegebenen Formeln ausgedrückt werden, so lässt sich an einigen Beispielen zeigen, welche Ausnahmen von dieser Regel existiren.

KOHO	Vol. 28,00	KO,SO_3	Vol. 32,7
SO_2HO	26,50	2 HO	18,0
Summa	54,50	Summa	50,7
Differenz 3,8 Vol.			
Ca, HO	17,8	$SO_2CaO,2HO$	36,91
SO_2, HO	26,5[1]		
Summa	44,3		
Differenz 7,39 Vol.			
$C_4H_4O_4$	56,44	$C_4HCl_3O_4$	101,0
6 Cl	160,2	3 HCl	86,1
Summa	216,64	Summa	187,1
Differenz 29,54 Vol.			
Cl	26,7	ClK	38,4
K	45,3		
Summa	72,0		
Differenz 33,6 Vol.			

(Bull. de la Soc. Chim. de Paris. I. p. 163. 1866.)

Ueber die Bildung der Trithionsäure, von Langlois. Wie der Verf. früher mitgetheilt, entsteht Trithionsäure, wenn man zweifach-schwefligsaures Kali mit Schwefelblumen behandelt. Die Lösung muss sehr concentrirt sein und noch ungelöste Krystalle enthalten. Diesen Umstand scheint Saintpierre *(Centralbl. 1866. S. 291)* nicht beachtet zu haben, und daher mag es sich erklären, dass er gewisse Reactionen erhalten hat, welche der Verf. nur als secundäre betrachtete. Die Darstellung des trithionsauren Kalis gelingt sehr leicht, wenn man reines kohlensaures Kali in destillirtem Wasser löst, bis dies vollständig, vom Salze gesättigt ist, und dann schweflige Säure hindurchleitet. Es setzen sich bald am Boden des Gefässes Krystalle des zweifach-schwefelsauren Kalis ab. Man bringt das Ganze mit gewaschenen Schwefelblumen in einen Ballon und erhitzt auf 50—60°. Die Flüssigkeit erhält durch den Schwefel eine gelbe Färbung, welche nicht eher verschwindet, als bis alles zweifach-schwefelsaure Salz in trithionsaures umgewandelt ist. Die Reaction ist nach 3—4 Tagen vollendet und das Verschwinden der Farbe ist ein beachtenswerthes Kennzeichen für die Beendigung derselben. Wenn man so verfährt, so bildet sich kein schwefelsaures Kali, was stets geschieht, wenn man mit verdünnten Lösungen arbeitet. Das krystallisirte trithionsaure Kali ist sehr beständig. Es lässt sich lange aufbewahren, ohne die geringste Veränderung zu erleiden; aber in Wasser gelöst, zersetzt es sich mehr oder weniger schnell in neutrales schwefelsaures Kali, schweflige Säure und Schwefel:

$$KaOS_2O_5 = KaOSO_3 + SO_2 + S.$$

Nach Saintpierre soll der Schwefel bei der Bildung der Trithionsäure überflüssig sein, und die Reaction sich nur durch eine tiefgreifende Modification der schwefligen Säure vollziehen. Das zweifach-schwefligsaure Kali, in Wasser gelöst, kann sich allerdings nach Verlauf einer gewissen Zeit in schwefelsaures und trithionsaures Salz umwandeln; allein in Berührung mit Schwefel geschieht dies nicht, weil sich dann die Entstehung der Trithionsäure schnell und ohne Bildung von Schwefelsäure vollendet.

Die wahrscheinlichste Ansicht über die Natur dieser Reaction, welche schon von Matthieu-Plessy aufgestellt ist, ist die, dass Schwefel zuerst die Entstehung von unterschwefligsaurem Kali veranlasst, welches durch überschüssige schweflige Säure dann in trithionsaures Salz übergeht:

$$2(Ka,S_2O_3) + 3SO_2 = 2(KaO,S_2O_5) + S.$$

Gelegentlich dieser Mittheilungen bemerkt der Verf., dass es ihm nicht gelungen ist, Trithionsäure durch Behandlung eines unterschwefelsauren Salzes mit Schwefel darzustellen, wie Baumann *(Centralbl. 1843. S. 329)* angiebt. Der Schwefel bleibt immer unangegriffen, obwohl der Verf. alle die von Baumann angegebenen Vorsichtsmaassregeln angewendet hat. *(Compt. rend. T. 62. p. 842. Avril 1866.)*

Ueber die relativen Intensitäten des directen und zerstreuten Sonnenlichtes, von R. E. Roscoe und J. Baxendell. Mittels eines besonderen, von Roscoe *(Poggend. Ann. Bd. 124. S. 354)* beschriebenen Apparates haben die Verf. vergleichende Messungen obiger Art angestellt. Die Resultate derselben sind:

1. Der Einfluss der Atmosphäre auf die brechbarsten und chemisch wirksamen Sonnenstrahlen wird durch Gesetze geregelt, welche gänzlich verschieden sind von denen, welche sich auf die Hypothese der Reflexion durch kleine Dunstbläschen stützen.

2. Das Verhältniss der chemischen Intensität des directen Sonnenlichtes zum zerstreuten ist für eine bestimmte Sonnenhöhe an verschiedenen Orten kein constantes, sondern es wechselt mit der Dichtigkeit etc. der Atmosphäre.

3. Dieses Verhältniss der „chemischen" Intensität stimmt nicht im Geringsten mit dem Verhältnisse der „sichtbaren" Intensität überein, wie das Auge sie auffasst, indem die Atmosphäre eine 17,4mal grössere Einwirkung auf die chemischen, als auf die sichtbaren Strahlen ausübt, wenn die Sonne die Höhe von 25° 16′ hat, und eine 26,4mal grössere bei der Höhe von 12° 3′. *(Poggend. Ann. Bd. 128. S. 291. Juli 1866.)*

Zusammensetzung des Pulque, von Boussingault. In 1 Ltr. Pulque von Trascala, welcher 976 Grm. wog, fand der Verf.:

	C.-C.	Grm.
Absoluter Alkohol	74	58,76
Zucker	-	0,00
Glycerin	-	2,10
Bernsteinsäure	-	1,40
Kohlensäure	308	0,61
freie organ. Substanzen (Aepfelsäure?)	-	5,50
Buttersäure, Essigsäure	-	Spuren
Milchsäure	-	0,00
Gummi	-	0,50
Ammoniak	-	0,05
Kali	-	0,85
Kalk, Magnesia und Phosphorsäure	-	2,50
stickstoffhaltige Substanzen (Caseïn?)	-	1,90
Wasser (durch Differenz)	-	901,83

(Ann. de Chim. et de Phys. 4. sér. T. 7. p. 429. Avr. 1866.)

Ueber die Darstellung des festen Phosphorwasserstoffs, von F. Rüdorff. Phosphordiiodid wurde durch Auflösen von 6 Gr. Phosphor und 50 Grm. Iod in 100 C.-C. Schwefelkohlenstoff und Trocknen der Krystalle vom anhaftenden Schwefelkohlenstoff im Wasserbade unter Ueberleiten von Leuchtgas dargestellt. Die gelbrothen Krystalle wurden in kochendes Wasser in kleinen Portionen eingetragen, wobei sich unter Entwickelung von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff sofort gelbe bis orangegelbe Flocken ausscheiden. Wirft man das Phosphordiiodid in kleinen Portionen in kaltes Wasser und verhindert durch beständiges Umrühren eine locale Erwärmung, so löst sich dasselbe klar auf, es scheiden sich aber nach einiger Zeit dieselben gelben Flocken aus und es riecht die Flüssigkeit dann nach Phosphorwasserstoff. Erwärmt man die Flüssigkeit nach erfolgter Auflösung der Krystalle, so wird die Bildung der Verbindung beschleunigt. Dieselbe ist fester Phosphorwasserstoff. In trockner Luft ist sie geruchlos, in feuchter riecht sie bald nach Phosphorwasserstoff und nimmt saure Reaction an, ohne ihr Aussehen zu ändern. Die Zusammensetzung entspricht der Formel: P_2H (ber. 98,41 P und 1,59 H; gef. 99,00 P und 1,58 H). Vielleicht lässt sich die Einwirkung des Phosphordiiodids auf Wasser durch die Gleichung

$$20\,PI_2 + 48\,PO = 2\,P_2H + 2\,PH_3 + 3\,PO_4 + 11\,PO_2 + 40\,HI$$

darstellen. *(Pogg. Annal. Bd. 128. S. 473. Aug. 1866.)*

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 64. Neue Folge. 11. Jahrg. 28. November 1866.

Inhalt. Ueber die Aequivalente von Kobalt und Nickel, von Dr. ERWIN v. SOMMARUGA. — Ueber die Absorption und dialytische Trennung von Gasen mittels colloidaler Diaphragmen, von T. GRAHAM. — Ueber die calorischen Erscheinungen bei elektrochemischen Zersetzungen und Verbindungen, von P. A. FAVRE. — Ueber die Dichte der Salpetersäure, von J. KOLB. — Ueber Pektolith und Osmelith, von F. v. KOBELL. — Chenevixit, eine neue Mineralspecies von Cornouailles, von F. PISANI.

Ueber die Aequivalente von Kobalt und Nickel,

von Dr. ERWIN v. SOMMARUGA.

Zu den interessanteren Fragen auf dem Gebiete der theoretischen Chemie dürfte wohl auch die gehören: können zwei Grundstoffe dasselbe Aequivalent besitzen oder nicht? Es sind für und wider schon mancherlei Gründe speculativer Natur sowohl, als auch die Resultate vielfacher Versuche angeführt worden, ohne dass es scheint, man hätte sich völlig über diese Frage geeinigt. So viel man aus Tafeln der Aequivalente, wie sie in den verschiedenen Handbüchern der Chemie enthalten sind, ersehen kann, galten vielfach oder gelten auch noch zum Theil als gleich die Aequivalente von Cer und Lanthan = 46, die von Nickel und Kobalt = 29,5, die von Ruthenium und Rhodium = 52 und die von Platin und Iridium = 99. Mit Ausnahme von Nickel und Kobalt fällt es bei diesen Elementen sehr schwer, eine dem Zwecke entsprechende Verbindung in so reinem Zustande darzustellen, dass eine Bestimmung des Aequivalentes völlig entscheidend sein könnte: für die beiden erstgenannten Metalle aber stehen so vollständige Trennungsmethoden zu Gebote, dass sich die Eingangs gestellte Frage wird entscheiden lassen. Ist für ein Paar der angeführten Elemente die Verschiedenheit der Aequivalente constatirt, so wird sie sich principiell auch für die anderen folgern lassen.

Eben die geringe Uebereinstimmung* in den Angaben, die auf die

* Die Zahl 29,5 für Kobalt und Nickel findet sich beispielsweise in den Jahresberichten von WILL und KOPP, in FRESENIUS' quantitativer Analyse u. s. w., wä-

Aequivalente von Nickel und Kobalt Bezug haben, veranlassten den Verf., Versuche in dieser Richtung anzustellen.

Bevor Verf. zur Beschreibung seiner eigenen Versuche schreitet, giebt er eine Zusammenstellung sämmtlicher bis jetzt vorgekommenen hierauf bezüglichen Versuche, indem dies geeignet sein dürfte, manchen Bestimmungen die richtige Würdigung zu Theil werden zu lassen.

Der Erste, der sich mit den Aequivalenten der beiden Metalle, Kobalt und Nickel, beschäftigte, war Rothoff. Er führte Kobaltoxyd (unser jetziges Oxydul CoO) in Chlorür CoCl über und bestimmte darin das Chlor mit salpetersaurem Silberoxyd (*Pogg. Ann. Bd. 8. S. 185*). Berzelius berechnete aus den gefundenen Zahlen im Jahre 1818 das Aequivalent des Kobalts zu 732,61, indem er für das Oxyd die Formel CoO_2 annahm. Nach den jetzt giltigen Aequivalenten für Silber Ag = 108 und Chlor Cl = 35,5, sodann unter Zugrundelegung der Formel des Oxyduls CoO erhält man die Zahl 29,47. In gleicher Weise wurde von Rothoff für Nickel verfahren. Berzelius berechnete die Zahl 733,8 (*Schweig. Jour. Bd. XXII. S. 329*); unter den für Kobalt gemachten Bedingungen erhält man die Zahl 29,53 als Aequivalent für Nickel. Rothoff hat nur je einen Versuch gemacht, daher es immerhin merkwürdig ist, wie nahe er den richtigen Zahlen gekommen ist. Freilich ergab sich nach diesen Bestimmungen das Aequivalent des Nickels grösser als das des Kobalts. — Erdmann und Marchand führten Versuche für Nickel allein aus; sie reducirten Nickeloxydul im Wasserstoffstrome und erhielten so 29,1—29,3 als Aequivalent des Nickels, von welchen Zahlen sie die erste für die richtigere erklärten (*Journ. f. prakt. Chem. LV. S. 193*). — Deville erhielt gelegentlich der Reindarstellung des Nickelmetalles dieselbe Zahl, wie Berzelius (*Ann. chem. et phys. XLVI. S. 182*). Der nächste Chemiker, der sich wieder mit den Aequivalenten beider Metalle beschäftigte, war R. Schneider. Er bestimmte 1857 in neutralem oxalsauren Kobaltoxydul und Nickeloxydul, deren Reindarstellung er bei dieser Gelegenheit sehr genau angiebt, das Verhältniss von Kohlenstoff und Metall. Indem beide Bestimmungen in Proben von gleicher Trockenheit gemacht wurden, kam der Wassergehalt des Salzes nicht in Betracht. R. Schneider erhielt aus mehreren Versuchen die Zahlen 30 für Kobalt und 29 für Nickel. Diese Zahlen fanden, wie schon bemerkt, theilweise Aufnahme in Lehr- und Handbücher. — Bei einer Aufzählung von Aequivalentenbestimmungen für verschiedene Körper, darunter auch der Versuche R. Schneider's, bemerkt Gibbs in einer Note, dass sich ihm aus den Analysen von Ammoniakkobaltsalzen die Zahl 29,5 für Kobalt ergeben, ohne jedoch anzugeben, welche Verbindungen zu diesen Versuchen gedient hatten. — Dumas analysirte die Chlorüre von Kobalt und Nickel CoCl und NiCl und erhielt durch je fünf Versuche für Kobalt die Zahlen 29 50—29,59, für Nickel 29,49—29,53 (*Ann. chim. et phys. LV. S. 129*), wonach die beiden Aequivalente gleich zu sein schienen. — Mariagnac, der sich

---

rend die R. Schneider'schen Zahlen 29 für Nickel und 30 für Kobalt von Otto und Strecker in ihren Lehrbüchern adoptirt sind.

ebenfalls mit diesem Gegenstande beschäftigte, zweifelte die Richtigkeit der von R. SCHNEIDER angegebenen Zahlen an, und ermittelte für Kobalt aus der Analyse des schwefelsauren Salzes (CoO, So_3) die Zahlen 29,36—29,42, aus der des Chlorürs (CoCl) 29,42—29,51; für Nickel fand er aus der Analyse des schwefelsauren Salzes 29,32—20,38 (*Arch. phil. nat. I. 373*). — In Folge der Einwendungen MARIGNAC's bestimmte R. SCHNEIDER nochmals das Aequivalent von Nickel in der früher von ihm befolgten Weise und erhielt in drei Versuchen wieder die Zahl 29 (*Pogg. Ann. Bd. 107. S. 605—630*). — Die letzten Aequivalentbestimmungen führte W. J. RUSSEL aus. Er glühte die Oxyde von Kobalt und Nickel, wodurch er die Oxydule erhielt, die er dann im Wasserstoffgasstrome reducirte. Er erhielt Kobalt = 29,37, Nickel 29,396; somit zwar gleiche Aequivalente, aber dieselben niedriger als man sie bis dahin angenommen hatte (*Journ. of de chem. soc. 2. Ser. Vol. I. p. 51*). —

Zu dieser letzten Bestimmung bemerkt der Verf., dass der Beweis, den RUSSEL für die constante Zusammensetzung seines durch Glühen erhaltenen Kobaltoxyduls darin findet, dass er 93,17—93,19 p. c. Oxydul vom angewandten Oxyd erhielt, nicht stichhaltig erscheine. 100Th. Kobaltoxyd geben 90,45 p. c. Kobaltoxydul und 93,65 Th. Kobaltoxydoxydul von der Formel $Co_6O_7 = 4CoO,Co_2O_3$. Es dürfte, da RUSSEL's Zahl sich der letzteren sehr nähert, doch etwas Oxyd seinem Oxydule beigemengt gewesen sein, weswegen er auch dann das Aequivalent zu niedrig fand.

Fasst man der Uebersicht wegen sämmtliche, von den verschiedenen Chemikern gefundenen Zahlen in einer kleinen Tabelle zusammen, so gestaltet sich diese folgendermaassen. Es fanden für

Kobalt.		Nickel.	
SCHNEIDER	30,015	SCHNEIDER	29,025
DUMAS	29,55 (Mittel)	ERDMANN	29,10
GIBBS	29,50	MARIGNAC	29,35 (Mittel)
ROTHOFF	29,47	RUSSEL	29,369
MARIGNAC	29,43 (Mittel)	DUMAS	29,51 (Mittel)
RUSSEL	29,37	ROTHOFF	29,53.

Wie man sieht, kann es sich bei einer Bestimmung der beiden Aequivalente nur um eine genauere Fixirung der Decimalstellen handeln, denn über die ganzen Zahlen herrscht nicht der geringste Zweifel; nicht jede Verbindung dürfte gleich geeignet sein, dieses Ziel erreichen zu lassen. Der Verf. hat sich bemüht, dieses Ziel möglichst im Auge zu behalten, und hat auch demgemäss die Art und Weise, wie er seine Bestimmungen ausführte, eingerichtet.

I. *Kobalt.* — Zur Bestimmung des Aequivalentes bediente sich der Verf. des Purpureokobaltchlorids GIBBS' und GENTH's und des Roseokobaltchlorids FRÉMY's, dem die Formel $5NH_3\overset{m}{\frown}Co_2Cl_3$ zukommt, und das nach BRAUN sich betrachten lässt als Kobaltipentaminchlorid $\left.\begin{matrix}\overset{m}{Co_2}A_5\\Cl_3\end{matrix}\right\}$ (A. a. O., neuerdings *Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 138. S. 109*).

Es wurde in einem Strome Wasserstoff zu Metall reducirt und dieses als solches gewogen.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde auf die gewöhnliche Weise verfahren. Es wurde sehr reines kohlensaures Kobaltoxydul in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak stark übersättigt und einige Zeit an der Luft stehen gelassen. Durch Versetzen mit Salzsäure und Kochen der Flüssigkeit erhielt man den bekannten rothen Niederschlag, dem die oben angeführte Formel entspricht. Er war feucht schön purpurroth, trocken etwas lichter gefärbt. Zu seiner Reinigung wurde er auf einem Filter erst mit durch Salzsäure schwach sauer gemachtem Wasser, sodann anhaltend mit reinem Wasser gewaschen; er wurde sodann mehrere Stunden bei 110° getrocknet, bei welcher Temperatur er wasserfrei ist, ohne sich jedoch im Geringsten zu zersetzen. Er wurde in einer trockenen Flasche aufbewahrt, erwies sich bei einer Untersuchung als rein von Verbindungen anderer Metalle und zeigte sich fast nicht hygroskopisch. Diese Verbindung, die gerade zu Aequivalentbestimmungen bereits angewandt worden war (Gibbs), scheint in der That sehr geeignet hierzu. Da sie aus stark saurer Lösung fällt, kann sie durch andere Metalle, für welche ähnliche Verbindungen nicht existiren, auch nicht verunreinigt sein; was mechanisch vom Niederschlage etwa könnte mitgerissen werden, lässt sich durch Waschen leicht entfernen. Ein wesentlicher Vorzug liegt auch noch darin, dass die Gewichtsdifferenz zwischen dem Purpureokobaltchlorid und dem daraus reducirten Metall eine sehr bedeutende ist, weshalb die kleinen Fehler, die den Wägungen etwa anhaften können, verschwinden werden.

Zur Reduction des Kobaltipentaminchlorid bediente sich der Verf. mehrerer Kugelröhren von schwer schmelzbarem Glase. Eine entsprechende, nicht zu grosse Menge der Substanz, die der Vorsicht wegen noch in der Kugelröhre circa zwei Stunden bei 100—110° getrocknet und dann erst gewogen worden war, wurde zuerst für sich erhitzt, um die bei der Zersetzung des Purpureokobaltchlorids entstehenden Körper zu entfernen; es sind dies bekanntlich Ammoniak, Chlorammonium und Wasser. Das Erhitzen muss Anfangs ziemlich vorsichtig geschehen, denn sonst erleidet man leicht einen Verlust dadurch, dass von den fortgehenden Dämpfen kleine Theilchen der Verbindung selbst mitgerissen werden. Es hinterbleibt je nach der Stärke des Erhitzens eine blaue oder rothe Masse, in der man kleine Krystalle wahrnimmt, und die Kobaltchlorür ist. Bei stärkerem Erhitzen erhält man wasserfreies blaues Chlorür, bei schwächerem wasserhaltiges rothes; ersteres ist stark hygroskopisch und geht leicht in letzteres über. Liess man eine Kugelröhre mit blauem Chlorür nur über Nacht offen liegen, so war bis zum nächsten Morgen die ganze Masse oder wenigstens ein Theil derselben in die wasserhaltige rothe Verbindung übergegangen. Verf. überzeugte sich, dass in Folge der grossen Begierde Feuchtigkeit anzuziehen das Kobaltchlorür sich nicht besonders zu Aequivalentbestimmungen empfehlen kann, daher die auf die Analyse dieses Salzes basirten Zahlen mit einiger Reserve zu nehmen sein dürften.

Sobald aus der geschmolzenen Masse von Kobaltchlorür keine merklichen Dämpfe mehr weggingen, wurden die Kugelröhren mit dem Wasserstoffentwicklungsgefässe verbunden. Das aus Zink und Schwefelsäure entwickelte Gas passirte eine Waschflasche mit chemisch reiner Schwefelsäure, wodurch es gereinigt und getrocknet in die Kugelröhre gelangte. Sobald der Gasstrom hinreichend lange durch den Apparat gegangen war, wurde die Kugelröhre erhitzt, worauf alsbald weisse Dämpfe von Salzsäure sich zu entwickeln begannen. Um durch diese nicht belästigt zu werden, verschloss man bei den ersten Versuchen das zum Entweichen der Gase bestimmte Ende der Kugelröhren mit einem Knierohre, das in Wasser tauchte. Es hat dies ausser dem Vortheile, dass die Salzsäuredämpfe grösstentheils absorbirt werden, auch noch den, dass man durch tieferes Eintauchen des Knierohres einen höheren Druck im Inneren des Apparates erzielen kann, wodurch die Reduction natürlich beschleunigt wird. Andererseits hat sich aber ein Uebelstand darin gezeigt, dass der Kork, in den das Knierohr eingepasst war, so stark durch die Salzsäure litt, dass er nur eine Reduction mit Sicherheit aushielt; die Folge davon war, dass er bei jedem Versuche erneuert werden musste. Deshalb wählte man später Kugelröhren, die in feine Spitzen ausgingen, an denen das Gas entzündet wurde.

Bei dieser Gelegenheit bemerkt der Verf. Folgendes: Hat man beim Erhitzen des Purpureokobaltchlorids für sich den Salmiak nicht vollständig ausgetrieben, so dass beim Glühen im Wasserstoffstrome erst die letzten Antheile desselben sich verflüchtigen, so ist ein Verlust, auf den der Verf. bereits aufmerksam gemacht hatte, bei einem nur etwas lebhafteren Gasstrome nur durch grosse Vorsicht zu vermeiden. Man thut deshalb gut, die Substanz, bevor die Röhre in den Reductionsapparat eingeschaltet wird, möglichst stark zu erhitzen. Wenn des Verf.s Vermuthung keine irrige ist, dürfte dieser Verlust die Ursache gewesen sein, warum Gibbs die Zahl 29,5 für Kobalt erhielt. Bei den vom Verf. vorgenommenen Versuchen dauerte die Reduction vom Momente des Erhitzens der Kugelröhre bis zu deren vollständigem Erkalten gewöhnlich eine Stunde; gegen Ende der Reduction stand die Kugelröhre in heller Rothglut. Hatte man mehrere Kugelröhren vorgerichtet, so dass nach Beendigung einer Reduction eine neue Röhre in den Apparat eingeschaltet werden konnte, so war man leicht im Stande, mehrere Reductionen nach einander vorzunehmen, ohne das Entwicklungsgefäss neu füllen zu müssen. Das Metall, welches in der Röhre zurückblieb, besass die Form eines grauen Schwammes, in dem sich bisweilen glänzende Blättchen befanden. Es geschah dies dann, wenn beim Schmelzen des Kobaltchlorürs sich die Masse glatt an die Wände der Kugel angelegt hatte. Damit die poröse Metallmasse nicht etwa Feuchtigkeit anziehen konnte, bis sie auf die Wage gebracht wurde, legte sie Verf. in einen Exsiccator über geschmolzenes Chlorcalcium. Bei mehrmaligem Glühen im Wasserstoffstrome zeigte sich keine Gewichtsabnahme, die Reduction war stets eine vollständige gewesen. Die auf solche Weise erhaltenen Zahlen sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

	Angewandte Substanz	Darin gefunden	Berechnet	Aequivalent	Differenz von 30	
		Kobalt				
1.	0,6656	0,1588	0,1588	30,002	+ 0,002	Von einer anderen Darstellung herrührend, als die vier letzten Versuche.
2.	1,0918	0,2600	0,2605	29,929	— 0,071	
3.	0,9058	0,2160	0,2161	29,982	— 0,018	
4.	1,5895	0,3785	0,3792	29,926	— 0,074	Für diese vier Versuche wurden Kugelröhren mit feinen Spitzen angewandt, für die drei ersten dagegen solche, die in Wasser tauchten.
5.	2,9167	0,6957	0,6958	29,992	— 0,008	
6.	1,8390	0,4378	0,4388	29,916	— 0,084	
7.	2,5010	0,5968	0,5967	30,009	— 0,009	

Die Berechnung des Aequivalentes geschah nach folgender einfacher Gleichung: es ist dasselbe

$$x = \frac{191{,}5\, p_1}{2(p - p_1)},$$

worin p das Gewicht des angewandten Purpureokobaltchlorids, p_1 das Gewicht des gefundenen Kobaltmetalles bedeutet. Aus allen sieben Versuchen berechnet sich das Mittel zu 29,965, aus den Versuchen 1, 3, 5 und 7 zu 29,996.

Besonders die letztere Zahl, die das Mittel der vier am besten stimmenden Versuche ist, zeigt von der Zahl 30 eine so geringe Abweichung, dass man unbedenklich die letztere auch dafür annehmen kann. Nach diesen Versuchen wäre somit das Aequivalent des Kobalts so, wie von R. Schneider, gefunden.

II. *Nickel.* — Da für Nickel keine Verbindung entsprechend dem Purpureokobaltchlorid bekannt ist, verzichtete Verf. überhaupt auf eine directe Bestimmung und ermittelte deshalb auf indirectem Wege das Aequivalent dieses Körpers. Er bestimmte den Schwefelsäuregehalt des Doppelsalzes von schwefelsaurem Nickeloxydul und schwefelsaurem Kali mit sechs Atomen Wasser. Auf den ersten Blick könnte diese Verbindung kein besonderes Vertrauen in aus ihr abgeleitete Zahlen erwecken; bei näherer Betrachtung der merkwürdigen Eigenschaften aber, die dieses Salz besitzt, dürfte sich die Sache anders gestalten. von Hauer hat nämlich nachgewiesen, dass dieses Salz bei 100° nichts von seinem Krystallwasser verliert, sondern bei dieser Temperatur anhaltend getrocknet stets die gleiche Zusammensetzung besitzt,* der Wassergehalt des Salzes hat somit keinen störenden Einfluss auf die

* *Wien. Akad. Ber. Bd. 39. S. 299.* v. Hauer erhitzte das Salz durch 8 Tage 100°, ohne die geringste Gewichtsabnahme finden zu können.

Resultate der Analyse; andererseits ist aber die Schwefelsäurebestimmung eine so ungemein scharfe, dass, wie sich aus den Versuchen zeigt, die Uebereinstimmung der gefundenen und berechneten Werthe bis auf Zehntel eines Milligrammes sich erstreckt. Einen weiteren Vorzug hat der Verf. bei dieser Verbindung darin gefunden, dass es sich von dem entsprechenden Kobaltdoppelsalze vollständig trennen lässt. Nach den Angaben v. Hauer's (*Journ. f. prakt. Chem. LXXIV. S. 433*) und Tabler's (a. a. O.) ist das Nickeldoppelsalz bei weitem weniger löslich als das Kobaltdoppelsalz, so dass durch fortgesetztes Umkrystallisiren ersteres rein erhalten wird, während die Mutterlaugen reicher an Kobaltsalz werden.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde Joachimsthaler Würfelnickel, das reinste Metall des Handels, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, zu der man von Zeit zu Zeit etwas Salpetersäure setzte. Verf. erhielt so eine von Kieselerde etwas trübe Lösung, zu der er nur so viel schwefelsaures Kali zufügte, das ein Theil des Nickelsulphates als solches in der Lösung verblieb, und beim Eindampfen neben dem Doppelsalze auskrystallisirte. Nach dem Abgiessen der Lauge wurde die aus beiden Salzen, dem Doppelsalze und dem Nickelsulphate, bestehende Krystallmasse mit etwas Wasser übergossen, wodurch sich Alles, mit Ausnahme des Doppelsalzes, löste. Blos die auf diese Weise gewaschenen Krystalle unterwarf Verf. der weiteren Reinigung, während alles Uebrige, als für den vorliegenden Zweck zu unrein, in anderer Weise verwendet wurde.

Diese erste Krystallisation wurde wieder aufgelöst, filtrirt, eingedampft und nochmals krystallisirt; die Lösung war jetzt ganz klar, nachdem sich etwas Eisen als brauner Absatz auf dem Boden der Schale niedergeschlagen hatte. Das Product der zweiten Krystallisation war schon sehr rein; es wurde jedoch noch zweimal umkrystallisirt; jedesmal aber nur der erste Anschluss von Krystallen gesammelt. Nach dieser etwas umständlichen Behandlung erhielt Verf. zuletzt Krystalle von bis $^1/_4$ Zoll Grösse, von schön lichtgrüner Farbe, mit einem eigenthümlichen Stiche ins Bläuliche.

Bei der Prüfung auf ihre Reinheit zeigte sich von anderen Körpern nichts als eine geringe Spur von Kobalt, die trotz aller Bemühungen dem Salze noch anhaftete; sie war jedoch quantitativ nicht bestimmbar. Rhodankalium zeigte keine Spur von Eisen an, ebenso war von Kupfer, das nach Patera (*Journ. f. prakt. Chem. Bd. 67. S. 23*) im Joachimsthaler Nickel fehlt, keine Spur aufzufinden. Die Krystalle wurden sodann anhaltend bei 100° im Luftbade getrocknet, und veränderten sich bei der Aufbewahrung nicht im Mindesten.

Die Fällung der Schwefelsäure geschah mit Chlorbaryum, der Niederschlag von schwefelsaurem Baryt wurde mit allen nöthigen Vorsichtsmaassregeln ausgewaschen, so lange, als noch Silberlösung und verdünnte Schwefelsäure eine Reaction ergaben. Die Niederschläge wurden stets auf Filtern gleicher Grösse, für welche die Aschenbestimmung sorgfältigst vorgenommen worden war, abfiltrirt. Auf solche Weise ausgeführte Versuche ergaben folgendes Resultat:

	Angewandte Substanz	Berechnet BaO, SO_3	Gefunden BaO, SO_3	Darin enthalten SO_3	Aequivalent	Differenz von 29
1.	0,9798	1,0462	1,0459	0,3591	29,060	+ 0,060
2.	1,0537	1,1251	1,1249	0,3865	29,079	+ 0,079
3.	1,0802	1,1535	1,1540	0,3962	28,911	— 0,089
4.	1,1865	1,2669	1,2670	0,4350	29,002	+ 0,002
5.	3,2100	3,4277	3,4278	1,1769	28,995	— 0,005
6.	3,2124	3,4303	3,4299	1,1776	29,031	+ 0,031

Um aus der Menge des gefundenen schwefelsauren Baryts das Aequivalent des Nickels zu berechnen, hat man zuerst das Nickeloxydul zu berechnen, das in der angewandten Menge Salz enthalten ist. Man findet dieses

$$NiO = A - \frac{47{,}2B}{80} - B - \frac{54B}{80} = A - 2{,}265B \qquad (1)$$

in welcher Gleichung A die angewandte Menge Salz, B die im gewogenen schwefelsauren Baryt enthaltene Menge Schwefelsäure bedeutet. Das Aequivalent des Nickels findet man sodann aus der Gleichung

$$x = \frac{40p - 8p_1}{p}, \qquad (2)$$

in welcher p die Hälfte der gefundenen Schwefelsäure, p_1 die aus Formel (1) berechnete Menge Nickeloxydul bedeutet. Das Mittel aus diesen sechs Versuchen ist 29,013, wofür zweifelsohne die Zahl 29 zu setzen ist, welche Zahl, ebenfalls schon von R. Schneider gefunden worden ist.

Wie sich leicht zeigen lässt, kann die Spur Kobaltoxydul, die dem Salze beigemengt gewesen ist, keinen Einfluss auf das Endresultat haben; denn selbst angenommen, es wäre 0,1 p. c. Kobaltoxydul dem Nickeloxydul beigemengt gewesen, was aber durchaus nicht der Fall war, denn salpetrigsaures Kali zeigte eben nur eine Spur an, so würde z. B. im Versuch 5 das Aquivalent gefunden worden sein zu 28,965, die Differenz, die sich aus Vergleichung dieser Zahl und der wirklich gefundenen gleich 29,995 ergiebt, beträgt 0,030, ist somit keinesfalls grösser als die Differenzen, die durch den Versuch selbst bedingt wurden. Wie schon bemerkt, war die Verunreinigung keine so bedeutende, und es ist deshalb ihr Einfluss ein völlig verschwindender gewesen.

Der Verf. würde sich nach seinen Versuchen allein nicht für berechtigt gehalten haben, die Zahlen 29 und 30 als die Aequivalente von Nickel und Kobalt anzusprechen, hätten sich diese Zahlen nicht bereits auf einem anderen, ganz abweichenden Wege ergeben. Da R. Schneider aber durch die Analyse ganz anderer Verbindungen als den obigen Versuchen zu Grunde lagen, genau zu denselben Resultaten gelangte, so dürfte allerdings diese völlige Uebereinstimmung der gefundenen Zahlen eine wichtige Stütze für die Ansicht sein, dass die

Aequivalente von Nickel und Kobalt verschieden sind und um eine ganze Einheit von einander abweichen.

Die Eingangs dieser Zeilen erwähnte Identität der Aequivalente anderer Paare von Elementen dürfte dann auch sehr in Frage gestellt sein. (*Sitzungsber. d. Wien. Akad. Bd. 54. S. 50. Juni 1866.*)

Ueber die Absorption und dialytische Trennung von Gasen mittels colloidaler Diaphragmen,

von T. Graham.

Es scheint ausgemacht zu sein, dass eine dünne Schicht von Kautschuk, wie sie als Ueberzug bei gefirnisstem Seidenzeuge oder bei den kleinen durchscheinenden Ballons vorkommt, keine Porosität besitzt und für die Gase der Luft absolut impermeabel ist. Allein sie besitzt die Fähigkeit, jedes dieser Gase zu verflüssigen, und Sauerstoff und Stickstoff in flüssiger Form haben ihrerseits das Vermögen in die Substanz der Membran einzudringen (wie Aether und Naphtha) und im Innern wieder zu verdampfen. Das Durchdringungsvermögen der Luft wird dadurch noch interessanter, dass die Gase in ungleichem Maasse absorbirt und condensirt werden: Sauerstoff etwa $2^1/_2$mal so stark als Stickstoff. Daraus folgt, dass, wenn man Luft durch Kautschuk dialysirt, der Sauerstoff in dem constanten Verhältnisse von 41,6 p. c. anstatt 21 p. c. hindurchtritt. Der Kautschukverschluss hält also die Hälfte des Stickstoffes zurück und lässt die andere Hälfte mit dem Sauerstoffe passiren. So dialysirte Luft entzündet glühende Späne und hält ungefähr die Mitte zwischen dem reinen Sauerstoffe und der gewöhnlichen Luft. Um diese Versuche auszuführen, macht man einen Ballon von dünnem Kautschuk oder von mit Kautschukfirniss überzogener Seide luftleer, nachdem man zuvor, um das Anhaften der inneren Wand zu verhindern, ein Stück dünnen Filz oder durchgesiebte Sägespäne hineingethan. Um das Vacuum zu erzeugen, kann man sich mit grossem Vortheile des Apparates von Sprengel (*Centralbl. 1865. S. 378*) bedienen.

Die von Deville und Trost entdeckte, höchst überraschende Thatsache der Durchdringung von Platin- und Eisenröhren durch Wasserstoff scheint darauf zurückgeführt werden zu können, dass diese und gewisse andere Metalle die Fähigkeit besitzen, Wasserstoffgas zu einer Flüssigkeit zu verdichten und zu absorbiren, vielleicht ähnlich wie den Dampf eines metallischen Körpers. Platin in der Form von Drähten oder Platten absorbirt und hält zurück 3,8 Vol. Wasserstoff, in der Kälte gemessen; das Palladium scheint diese Fähigkeit in noch höherem Grade zu besitzen. Ein dünnes Blech von geschweisstem Palladium absorbirt ein bis 643mal so grosses Volumen Wasserstoff bei einer Temperatur unter 100°. Dasselbe Metall besitzt weder für Sauerstoff, noch für Stickstoff das geringste Absorptionsvermögen. Die absorbirende Kraft des geschmolzenen Palladiums, ebenso wie die des geschmolzenen Platins ist beträchtlich geringer, doch absorbirte ein Blatt aus geschmol-

zenem Platin immer noch 68 Vol. Gas. Man kann annehmen, dass die Metalle einen gewissen Grad von Porosität besitzen und in höherem Grade, wenn sie geschweisst sind. Man glaubt, dass diese metallischen Poren, wie überhaupt alle Poren von grösserer Feinheit, für die Aufnahme von Flüssigkeiten, namentlich von flüssigem Wasserstoff, mehr geeignet sind, als für die Absorption von Gasen. Es kann daher sein, dass eine eigenthümliche dialytische Thätigkeit in gewissen metallenen Scheidewänden existirt, welche es möglich macht, das Wasserstoffgas von anderen Gasen zu trennen. In Form von Schwamm absorbirt das Platin sein 1,48faches und das Palladium sein 90faches Gewicht an Wasserstoff; Platinmoor absorbirt mehrere 100 Vol. Gas. In der Existenz von flüssigem Wasserstoff in den Poren des Platins könnte man auch eine Erklärung für seine Verbrennung bei niederer Temperatur erblicken. Die Abstossung der Gasmolekule untereinander scheint der chemischen Verbindung zu widerstehen und ebenso ihren Eintritt in sehr kleine Poren fester Körper zu verhindern.

Kohlenoxyd wird durch weiches Eisen in grösserer Menge absorbirt als Wasserstoff. Hierauf ist vielleicht der Stahlbildungsprocess zurückzuführen. Das Gas scheint die Hälfte seines Kohlenstoffes an das Eisen zu übertragen in dem Augenblicke, wo die Temperatur gesteigert wird.

Das Silber ist mit einer ähnlichen Affinität für den Sauerstoff begabt; ein gefritteter, nicht geschmolzener Silberschwamm hatte bei einem Versuche bis zu 7,49 Vol. Sauerstoff aufgenommen; eine Platte oder ein Draht geschmolzenen Silbers besitzt die gleiche Eigenschaft, aber in viel geringerem Grade wie Platten aus geschmolzenem Platin oder Palladium in Bezug auf Wasserstoff. (*Cmpt. rnd. T. 63. p. 471. Sept.* 1866.)

Ueber die calorischen Erscheinungen bei elektrochemischen Zersetzungen und Verbindungen,

von P. A. Favre.

Wenn man die chemischen Verbindungen und Zersetzungen nach den gewöhnlichen Methoden studirt, so gelangt man wohl zur Feststellung gewisser bekannter Vorgänge, aber keiner derselben vermag die Modificationen in der Molecularconstitution darzuthun, welche man gleichwohl *a priori* anzunehmen genöthigt ist, um den Einfluss der Wärme, des Lichts und der Elektricität bei gewissen chemischen Vorgängen zu erklären. Der Verf. schlägt, um hierin einen Schritt weiter zu gehen, einen anderen Weg ein, indem er die zur Zersetzung eines Körpers nöthige Wärmemenge einem elektrischen Strome entlehnt und mittels eines Calorimeters misst. Der Apparat ist folgendermaassen eingerichtet.

Ein Quecksilbercalorimeter misst genau die innere Arbeit einer Säule, in deren Schliessungsbogen es eingeschaltet ist; diese Säule besteht aus 5 gleichen Paaren (amalgamirtes Zink und Platin), welche in hinreichend verdünnte Salpetersäure tauchen. Ein zweites Quecksilber-

calorimeter, welches die äussere Arbeit der Säule zu messen bestimmt ist, nimmt der Reihe nach auf: 1. ein Paar, welches mit jedem der obigen 5 gleich ist; 2. ein Voltameter, welches nichts Anderes ist, als dieses Paar mit dem Unterschiede, dass die Zinkplatte durch eine Platinplatte von gleicher Grösse ersetzt ist; 3. ein Voltameter, ebenso wie das vorige, nur an Stelle der Platinplatten mit Kupferplatten von gleicher Oberfläche, welche in eine Auflösung von Kupfervitriol tauchen.

Die Flüssigkeitsschicht zwischen den Metallplatten der Paare und der Voltameter ist drei Mm. dick. Man kann die Entfernung der Platten nach Belieben vergrössern. Wenn sich in dem zweiten Calorimeter das Zinkplatinpaar befindet, so ist die Wärmemenge, welches dieses Paar für sich erzeugt, genau $^1/_5$ von derjenigen, welche das erstere Calorimeter angiebt; befindet sich das Voltameter mit den Platinplatten darin, so ist sämmtliche Wärme, welche in diesem Calorimeter verbraucht wird, dem durch die Säule im ersten Calorimeter entwickelten Strome entlehnt. Wenn endlich im zweiten Calorimeter das Voltameter mit Kupferplatten steht, so ist die in seinem Inneren verbrauchte Wärme zwei verschiedenen Quellen entlehnt: der Säule und dem Voltameter selbst. Denn es laufen in diesem Voltameter gleichzeitig zwei verschiedene Vorgänge ab, deren jeder für sich im Voltameter mit Platinplatten, resp, in dem Zinkplatinpaare von Statten gehen: 1. Zersetzung des schwefelsauren Kupfers, wodurch dem durch die Säule entwickelten Strome ein Wärmeverlust zugefügt wird, welcher der Zersetzung der verdünnten Schwefelsäure in dem Voltameter mit Platinplatten entspricht; 2. Entstehung einer gleichen Menge schwefelsauren Kupfers mit Wärmeentbindung zum Nutzen des Stromes, welcher Effect der Bildung von schwefelsaurem Zink in dem Zink-Platinpaare entspricht.

In der folgenden Tabelle sind einige der Resultate, welche der Verf. erhalten hat, zusammengestellt. Bei dem Versuche V sind die Dispositionen dieselben wie bei IV, nur dass an Stelle der Zinkplatte eine Platinplatte sich befindet; daraus folgt, dass das Radical $SO_4(H)$ nicht mehr wie dort mit dem Zink in Verbindung treten kann; während demnach in dem Versuche IV auf 49 Gr. oder 1 Aeq. zersetzter Schwefelsäure das Paar 19,954 Wärmeeinheiten producirt, verbraucht das Voltameter im V. Versuche 59,895. Diese letztere Zahl vermindert um diejenige Wärmemenge, welche verbraucht wird, um den physikalischen Widerstand, den die Flüssigkeit des Voltameters dem Strome entgegensetzt (und welcher aus Gründen, die hier nicht weiter erklärt werden können, kleiner als 7975 Wärmeeinheiten* sein muss), wird = 51,920 und drückt die geringste Menge von Wärme aus, welche bei der Zersetzung der Schwefelsäure ins Spiel tritt. Dieselbe Zahl mit entgegengesetzten Zeichen entspricht der Verbindung des Radicals SO_4 mit Wasserstoff. Man kann demnach mit Hülfe der Modul für die Metalle, welche der Verf. zur Berechnung der calorischen Aequivalente verschiedener Salzarten gegeben hat, die zur Bildung aller anderen Sulphate von der Formel SO_4M nöthige Wärme berechnen.

* Vergl. das die innere Arbeit der Säule ausdrückende Resultat des 5. Versuchs.

				Wärme-einheiten
I. { A. 1 Aeq. Schwefelsäure * 49,1 Aeq. Zink 33 / B. 1 Aeq. schwefels. Kupfer 72,1 Aeq. Zink 33 }	Kein Paar bildend			19,954 / 27,388

	Für 1 Aeq. Zink im Calorimeter der Säule verbraucht			
	Wärme, angezeigt von dem die Säule enthaltenden Calorimeter, oder innere Arbeit der Säule in Wärmeeinheiten	Wärme, entlehnt der Säule, oder äussere Arbeit der Säule in Wärmeeinheiten	Tangenten der Ableitungswinkel	Wärme, der Säule entlehnt durch das Voltameter, für 1 Aeq. des in solchem Innern zersetzten Körpers, in Wärmeeinheiten
II. Säule allein	19,572	382		
III. Säule und Bussole, R = 34,3 Mm. **	18,474	1,480	3,4880	
IV. Säule, Bussole u. 6. Paar	18,402	1,552	3,6069	
V. Säule, Bussole u. Voltameter (Platinplatten mit Schwefelsäure)	7,975	11,979	0,1095	59,895
VI. Säule, Bussole u. Voltameter (Platinplatten mit Salpetersäure)	8,888	11,066	0,0969	55,330
VII. Säule, Bussole u. Voltameter (Platinplatten mit schwefels. Kupfer)	8,573	11,381	0,7623	56,905
VIII. Säule, Bussole u. Voltameter (Platinplatten u. salpeters. Kupfer)	8,424	11,530	0,8278	57,650
IX. Säule, Bussole u. Voltameter (Kupferplatten mit schwefels. Kupfer)	14,091	5,863	1,8611	29,315
X. Säule, Bussole u. Voltameter (Kupferplatten mit schwefels. Kupfer; Entfernung d. Platten 30 Mm.)	10,557	9,397	0,5658	46,985

* Diese Schwefelsäure (dieselbe, welche zu dem Versuche mit der Säule gedient hat), ist mit soviel Wasser verdünnt worden, dass 42,5 C.-C. der Säure 5 Gr. trocknes, reines, kohlensaures Natron sättigen. Die Säure entwickelte noch 821 Wärmeeinheiten, wenn man sie mit einer solchen Menge Wasser verdünnte, dass auf 1 Aeq. Säure 342 Aeq. Wasser kamen.

** R drückt den Widerstand der Säule und des Schliessungsbogens, welcher die Bussole enthält, aus, gemessen nach Platindrähten von bestimmtem Durchmesser.

Wenn der Verf., wie er es schon früher gethan, das Voltameter mit Platin mit in das Calorimeter, welches die Säule enthält, gesetzt hätte, so würde er zum zweiten Male zu dem Resultate gekommen sein, dass das Voltameter zu der in ihm vorgehenden Zersetzung nur 34,462 Wärmeeinheiten entlehnt, während es zu derselben Zersetzung 51,920 Wärmeeinheiten braucht, wenn es in dem zweiten Calorimeter steht. Dies erklärt sich sehr leicht. Man muss nämlich folgende Wirkungen unterscheiden: 1. eine Zersetzungserscheinung, bei welcher die constituirenden Elemente der Schwefelsäure dem Strome der Säule 51,920 Wärmeeinheiten entlehnen, um sich zu zersetzen; 2. eine Zustandsänderung der constituirenden Elemente der Schwefelsäure im Status nascens, in welchem sie alle der Säule entlehnte Wärme besitzen und wobei Wärme entwickelt wird, welche dem Strome zu gute kommt. Man kann diese Modification als eine Gruppirung mehrerer elementarer Atome zu einem Molekül und als eine Aenderung des wenig beständigen Radicals SO_4 auffassen.

Bei der Erklärung der Resultate des I., IV., V. und VII. Versuches wird man ebenfalls zu der Annahme geführt, dass zur Zersetzung von Schwefelsäure SO_4H und von schwefelsaurem Kupfer SO_4Cu eine fast gleiche Wärmemenge gehört, und dass folglich im Widerspruche mit dem Verhalten des Wasserstoffes und Kupfers in ihrem gewöhnlichen Zustande die Affinitäten dieser Körper im Status nascens zu dem Radicale SO_4 beinahe gleich sind.

Endlich wird man bei der Betrachtung der Versuche I (B), VII und IX zu der Annahme geführt, dass, während in dem Voltameter mit Kupferplatten die Kupfervitriolmenge, welche sich zersetzt, durch die Menge des entstehenden Kupfervitriols compensirt wird, dies nicht der Fall ist, wenn man die Wärmemenge ins Auge fasst, die dem Strome durch die Zersetzung und durch die Entstehung einer gleichen Menge von Sulphat entzogen, resp. gegeben wird. Denn einerseits entlehnt das Kupfer-Sulphat der Säule die ganze zur Zersetzung und Abscheidung des Kupfers im Status nascens nöthige Wärmemenge, und um in diesem Zustande aufzutreten, braucht das Metall einen Ueberschuss von Wärme, welche es dem Strome nicht zurückgiebt, wenn es unmittelbar nach der Trennung in den gewöhnlichen Zustand übergeht. Andererseits entnimmt das Kupfer, welches an der positiven Elektrode, wo es sich im gewöhnlichen Zustande befindet, angegriffen wird, der Reaction selbst, in Folge deren das Sulphat entsteht, diesen Ueberschuss von Wärme, wodurch es in den Zustand übergeht, welcher zur Entstehung der Salze geeignet ist, und die auf solche Weise entlehnte Wärmemenge kommt dem Strome nicht zu gut. Mit einem Worte, die calorischen Effecte compensiren sich in dem Voltameter nicht: 1. weil aus dem Sulphat des Voltameters nicht gewöhnliches Kupfer, wie wir es kennen, sondern Kupfer, das reicher an Wärme ist, abgeschieden wird, welche sensibel wird, wenn das Metall aus dem nascirenden in den gewöhnlichen Zustand übergeht; 2. weil dieser dem Strome entzogene Ueberschuss von Wärme ihm nicht durch die entgegengesetzte Reaction, welche zur Entstehung einer gleichen Menge von Sulphat aus gewöhnlichem Kupfer führt, wiedergegeben wird.

Aus diesen Untersuchungen folgt, dass die Säule denjenigen Körpern, welche sie zersetzt, die zur chemischen Trennung ihrer constituirenden Elemente nöthige Wärme liefert, und dass die so entlehnte Wärmemenge grösser ist als diejenige, welche dieselben Elemente unter gewöhnlichen Umständen bei ihrer Verbindung entwickeln; im Entstehungszustande besitzen die Körper also einen Ueberschuss von Wärme, welchen sie bei ihrem Uebergange in den gewöhnlichen Zustand abgeben. Man ist daher zur Annahme genöthigt, dass bei den chemischen Reactionen (Verbindungen oder Zersetzungen) die Moleküle, welche ins Spiel treten, gewisse Modificationen erleiden, welche der Verbindung vorausgehen oder der Zersetzung folgen und dass bei diesen Modificationen eine Wärmeabsorption oder -Entwickelung stattfindet, welche ganz unabhängig von den calorischen Erscheinungen ist, die die chemische Verbindung oder Trennung begleiten.

Wenn daher die Affinität durch die Wärmemenge gemessen werden kann, welche die zur Verbindung geneigten Moleküle entwickeln (was gewiss nicht in Zweifel gezogen werden darf), indem sie sich verbinden, so darf man aus der Stabilität der Verbindungen niemals einen Schluss auf die Energie dieser Affinität ziehen. Denn Verbindungen, deren constituirende Elemente gleiche Wärmemengen zu ihrer Trennung brauchen, werden viel leichter zersetzt werden, je mehr diese Elemente in dem Augenblicke Wärme entwickeln, in welchem sie aus dem Entstehungszustande (das ist, aus demjenigen, den sie in ihren Verbindungen besitzen und in welchem sie abgeschieden werden) in den gewöhnlichen Zustand übergehen.

Zum Schlusse bemerkt der Verf., dass, da durch diese Untersuchungen die Entwickelung gewisser Wärmemengen bei den elektrischen Zersetzungen, welche dem Strome nicht zu gute kommen, festgestellt worden ist, man schliessen muss, dass die elektromagnetischen Maschinen nicht über die ganze Wärmemenge disponiren können, welche in der thätigen Säule ins Spiel tritt. (*Comptes rendus. Tom. 63. pag. 369. Août 1866.*)

Ueber die Dichte der Salpetersäure,

von J. Kolb.

Die zur Aufstellung dieser Tabelle nöthigen Versuche sind mit Anwendung grösster Vorsicht ausgeführt. Die Salpetersäure war chemisch rein und völlig frei von Untersalpetersäure. Die Dichten wurden bestimmt bei den Temperaturen 0 bis 15°, und alle Wägungen auf den leeren Raum reducirt. Die Zusammensetzung der mit Wasser verdünnten Säureproben wurde dadurch ermittelt, dass man dieselben durch ein bekanntes Gewicht kohlensauren Kalkes neutralisirte, und den Ueberschuss von Kalk bestimmte.

100 Th. enthalt.		Dichte		Con-traction	100 Th. enthalt.		Dichte		Con-traction
NO_5,HO	NO_5	bei 0°	bei 15°		NO_5,HO	NO_5	bei 0°	bei 15°	
100,00	85,71	1,559	1,530	0,0000	58,88	50,47	1,387	1,368	0,0861
99,84*	85,57	1,559*	1,530*	0,0004	58,00	49,71	1,382	1,363	0,0864
99,72*	85,47	1,558*	1,530*	0,0010	57,00	48,86	1,376	1,358	0,0868
99,52*	85,30	1,557*	1,529*	0,0014	56,10*	48,08	1,371*	1,353*	0,0870
97,89*	83,90	1,551*	1,523*	0,0065	55,00	47,14	1,365	1,346	0,0874
97,00	83,14	1,548	1,520	0,0090	54,00	46,29	1,359	1,341	0,0875
96,00	82,28	1,544	1,516	0,0120	53,81 [2]	46,12	1,358	1,339	0,0875
95,27*	81,66	1,542*	1,514*	0,0142	53,00	45,40	1,353	1,335	0,0875
94,00	80,57	1,537	1,509	0,0182	52,33*	44,85	1,349*	1,331*	0,0875
93,01*	79,72	1,533*	1,506*	0,0208	50,99*	43,70	1,341*	1,323*	0,0872
92,00	78,85	1,529	1,503	0,0242	49,97	42,83	1,334	1,317	0,0867
91,00	78,00	1,526	1,499	0,0272	49,00	42,00	1,328	1,312	0,0862
90,00	77,15	1,522	1,495	0,0301	48,00	42,14	1,321	1,304	0,0856
89,56*	76,77	1,521*	1,494*	0,0315	47,18*	40,44	1,315*	1,298*	0,0850
88,00	75,43	1,514	1,488	0,0354	46,64	39,97	1,312	1,295	0,0848
87,45*	74,95	1,513*	1,486*	0,0369	45,00	38,57	1,300	1,284	0,0835
86,17*	73,86	1,507*	1,482	0,0404	43,53*	37,31	1,291*	1,274*	0,0820
85,00	72,86	1,503	1,478	0,0433	42,00	36,00	1,280	1,264	0,0808
84,00	72,00	1,499	1,474	0,0459	41,00	35,14	1,274	1,257	0,0796
83,00	71,14	1,495	1,470	0,0485	40,00	34,28	1,267	1,251	0,0786
82,00	70,28	1,492	1,467	0,0508	39,00	33,43	1,260	1,244	0,0775
80,96*	69,39	1,488*	1,463*	0,0531	37,95*	32,53	1,253*	1,237*	0,0762
80,00	68,57	1,484	1,460	0,0556	36,00	30,86	1,240	1,225	0,0740
79,00	67,71	1,481	1,456	0,0580	35,00	29,29	1,234	1,218	0,0729
77,66	66,56	1,476	1,451	0,0610	33,86*	29,02	1,226*	1,211*	0,0718
76,00	65,14	1,469	1,445	0,0643	32,00	27,43	1,214	1,198	0,0692
75,00	64,28	1,465	1,442	0,0666	31,00	26,57	1,207	1,192	0,0678
74,01*	63,44	1,462*	1,438*	0,0688	30,00	25,71	1,200	1,185	0,0664
73,00	62,57	1,457	1,435	0,0708	29,00	24,85	1,194	1,179	0,0650
72,39*	62,05	1,455*	1,432*	0,0722	28,00*	24,00	1,187*	1,172*	0,0635
71,24*	61,06	1,450*	1,429*	0,0740	27,00	23,14	1,180	1,166	0,0616
69,96 [1]	60,00	1,444	1,423	0,0760	25,71*	22,04	1,171*	1,157*	0,0593
69,20*	59,31	1,441*	1,419*	0,0771	23,00	19,71	1,153	1,138	0,0520
68,00	58,29	1,435	1,414	0,0784	20,00	17,14	1,132	1,120	0,0483
67,00	57,43	1,430	1,410	0,0796	17,47*	14,97	1,115	1,105*	0,0422
66,00	56,57	1,425	1,405	0,0806	15,00	12,85	1,099	1,089	0,0336
65,07*	55,77	1,420*	1,400*	0,0818	13,00	11,14	1,085	1,077	0,0316
64,00	54,85	1,415	1,395	0,0830	11,41*	9,77	1,075	1,067*	0,0296
63,59	54,50	1,413	1,393	0,0833	7,22*	6,62	1,050	1,045*	0,0206
62,00	53,14	1,404	1,386	0,0846	4,00	3,42	1,026	1,022	0,0112
61,21*	52,46	1,400*	1,381*	0,0850	2,00	1,71	1,013	1,010	0,0055
60,00	51,43	1,393	1,374	0,0854	0,00	0,00	1,000	0,999	0,0000
59,59*	51,08	1,391*	1,372*	0,0855					

[1] Formel NO_5, 4 HO. — [2] Formel NO_5 + 7 HO.

Kleine Mittheilungen.

Ueber Pektolith und Osmelith, von F. v. Kobell. Der Osmelith Breithaupt's ist von Adam und Riegel analysirt worden. Adams Analyse weist unzweideutig auf den vom Verf. analysirten Pektolith hin. Riegel's Analyse weicht davon auffallend ab. Um Aufklärung darüber zu erhalten, analysirte der Verfasser einen Osmelith von Niederkirchen mit folgenden Resultaten:

		Sauerstoff
Kieselerde	52,63	28,06
Kalkerde	34,47	9,84
Natron (mit Spur von Kali))	8,28	2,13
Manganoxydul	1,75	0,40
Eisenoxydul	0,37	0,08
Wasser	2,94	2,61
	100,44.	

Die Mischung giebt die Formel des Pektoliths

$$4\dot{C}a_3\ddot{S}i_2 + 4\dot{N}a\ddot{S}i + 3\dot{H};$$

ein Theil des Natrons ist durch einen Theil der anderen Basen $\dot{R}$ zersetzt. Der Osmelith Breithaupt's ist also vom Pektolith nicht verschieden, er stimmt auch in den physischen Eigenschaften, sowie im chemischen Verhalten vor und nach dem Schmelzen ganz mit dem Pektolith von Monte baldo überein.

Das zur Untersuchung dienende Mineral war mit einem in der Structur ähnlichen braunen Minerale verwachsen, welches leicht zerreiblich ist, und ganz den Charakter des Zersetzungsproductes trägt, nur der Umstand, dass es meistens scharf abgeschnitten auf dem grauweissen frischen Pektolith aufsitzt, veranlasst einige Zweifel, dass es aus diesem entstanden sei. Die Analyse giebt aber hierüber vollkommenen Aufschluss. Der Verf. erhielt:

Kieselerde	35,93
Manganoyyd	3,80
Eisenoxyd	0,53
Kalk	0,63
Wasser	0,81
	99,70

Welches Mineral Riegel zur Untersuchung gedient hat, ist nicht zu bestimmen, da er gar keine Beschreibung davon mittheilte; sicher ist, dass es Breithaupt's Osmelith nicht gewesen sein kann. *(Sitzungsber. der Münchn. Akad. I. Heft 3. 1866.)*

Chenevixit, eine neue Mineralspecies von Cornouailles, von F. Pisani. Dieses Mineral findet sich in kleinen compacten Massen eingesprengt im Quarz von Cornouailles. Er ist so mit Gangart vermischt, dass er nicht völlig davon getrennt werden konnte. Spec. Gew. ungefähr 3,93. Härte 4,5. Von muscheligem Bruch, dunkelgrüner Farbe und gelblichgrünem Strich. Er decrepitirt im Kölbchen unter Abgabe von Wasser, und ist nach dem Glühen bräunlich. Vor dem Löthrohre auf Kohle schmilzt er leicht, giebt Arsendämpfe und hinterlässt eine magnetische Schlacke mit Körnchen von Kupfer. In Säuren ist er leicht löslich. Die Analyse ergab:

		Sauerstoff		Verhältniss
Arsensäure	32,20	11,2	12,5	11
Phosphorsäure	2,30	1,3		5
Kupferoxyd	31,70	6,4		5
Eisenoxyd	25,10	9,5		6
Kalk	0,34			
Wasser	8,66	7,7		6

(Compt. rend. T. 62. p. 690. Mars 1866.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 65. Neue Folge. 11. Jahrg. 1. December 1866.

Inhalt. Ueber die Einwirkung von Chlor auf Amylen, von Prof. A. Bauer. — Ueber die Darstellung von Hämin aus dem Blute und den qualitativen Nachweis minimaler Blutmengen, von Dr. Iwan Gwosdew. — Verbesserter Verbrennungsofen, von E. R. Erlenmeyer. — Ueber den angeblichen Kochsalzgehalt des Extractum Carnis americanum, von Justus von Liebig. — Ueber die natürliche Entstehung und die künstliche Darstellung des Diamants, von E. P. de Chancourtois. — Ueber das Nitroglycerin, von E. Kopp.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf Amylen,

von Prof. A. Bauer.

Die Einwirkung von Chlor auf Amylen wurde bisher nicht näher studirt, nur Guthrie (*Ann. Chem. u. Ph. Bd. 116*) giebt an, dass bei dieser Reaction stets grosse Mengen von Chlorwasserstoff entwickelt werden, was auf die Bildung von Chlorsubstitutionsproducten hinweist. Da der Verf. zufällig im Besitze einer grösseren Menge von Amylen war, so hat er auch das Studium der Einwirkung von Chlor auf diese interessante Substanz in den Kreis seiner Arbeiten gezogen, und war hierbei vorzugsweise von der Hoffnung geleitet, hohe Substitutionsproducte zu bekommen, aus denen durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung, wasserstoffarme Kohlenwasserstoffe dargestellt werden könnten.

Der Verf. hat zu dem Behufe mehrere hundert Gramm von reinem Amylen in einen langhalsigen Kolben gebracht, diese durch eine Frostmischung auf 15° unter Null abgekühlt und nun einen raschen Strom von Chlorgas durch das Amylen geleitet, wobei nur eine ganz schwache Entwicklung von Salzsäuregas beobachtet wurde, die Flüssigkeit jedoch grosse Mengen von Chlor aufnahm. Als durch fortgesetztes Einleiten von Chlor der Siedepunkt der Flüssigkeit gestiegen war, wurde der Ballon aus der Frostmischung herausgenommen und mit kaltem Wasser umgeben, welches später, während beständigen Durchleitens von Clor durch das Amylen, Anfangs schwach, dann aber bis zum Kochen erwärmt wurde.

Die so erhaltene Flüssigkeit wurde nach dem Waschen mit alkalihaltigem Wasser und nachherigem Trocknen durch Chlorcalcium der fractionirten Destillation unterworfen. Dieselbe fing bei etwa 40° zu sieden an; der Siedepunkt stieg aber rasch höher und erhob sich zuletzt bis über 240°. Durch wiederholte Destillation der einzelnen Partien wurden endlich folgende Producte abgeschieden:

1. Aus den flüchtigsten Theilen bekam man eine bei 90—95° siedende leicht bewegliche Flüssigkeit, welche, der Analyse unterworfen, Zahlen gab, die sehr nahe mit den für die Formel C_5H_9Cl berechneten übereinstimmen. Dieses Product ist als *gechlortes Amylen* zu betrachten und wird in nicht sehr grosser Menge bei der Einwirkung des Chlors auf Amylen gebildet, auch war es trotz wiederholter Destillation nicht möglich, dieselbe in völlig reinem Zustande zu erhalten. Das specifische Gewicht dieses Productes wurde bei 0° zu 0,9992 und das specifische Gewicht des Dampfes desselben gleich 3,82 (die Rechnung erfordert 3,62) gefunden.

2. Die grösste Menge der gechlorten Flüssigkeit ging bei der Destillation bei der Temperatur von 145° über und erwies sich als Amylenchlorid $C_1H_{10}Cl_2$, welcher Körper zuerst von Guthrie durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Amylen erhalten wurde.

Die Analyse dieses Productes ergab die Formel: $C_5H_{10}Cl_{12}$ (gef. 41,58 C, 7,34 H, 50,10 Cl; ber. 42,55 C, 7,09 H, 50,35 Cl). Das specifische Gewicht dieser Flüssigkeit wurde bei 0° gleich 1,2219 gefunden.

3. Aus dem bei 160—190° destillirenden Theile der Flüssigkeit wurde durch Abkühlen mittelst einer Frostmischung eine nicht unbeträchtliche Menge von weissen federartigen Krystallen abgeschieden, welche auf ein Filter gesammelt und durch Abpressen zwischen Papier von der anhängenden Flüssigkeit befreit wurden. Diese Krystalle wurden nachher durch Sublimation völlig gereinigt und ergaben der Analyse unterworfen, $C_5H_9Cl_3$ (gef. 34,01 C, 6,06 H, 60,62 Cl; ber. 34,19 C, 5,13 H, 60,68 Cl). Die Zahlen stimmen mit den für die Formel $C_5H_9Cl_3$ berechneten sehr nahe überein und die vorliegende Substanz ist demnach als *gechlortes Amylenchlorid* zu betrachten. Dieselbe erinnert in allen Eigenschaften an das vom Verf. (*Centralbl. 1861. S. 615*) durch Einwirkung von Brom auf gebromtes Amylen bereitete *gebromte Amylenbromid*, stellt weisse *kampherartige* Krystalle dar und ist offenbar durch Einwirkung des Chlors auf das gechlorte Amylen entstanden nach der Gleichung:

$$C_5H_9Cl + Cl_2 = (C_5H_3''Cl)\begin{matrix}Cl_2\end{matrix}.$$

Die von den Krystallen abgepresste Flüssigkeit zeigte einen Chlorgehalt, welcher ebenfalls derselben Formel genau entspricht und enthält daher wahrscheinlich eine dem gechlorten Amylenchlorid isomere und etwa durch Substitution aus Amylenchlorid entstandene Verbindung. Da es jedoch bei der geringen Menge von Material nicht möglich war, diese Flüssigkeit ganz frei von den Krystallen zu erhalten, so konnte dies auch nicht mit völliger Sicherheit ermittelt werden.

4. Eine nicht unbeträchtliche Menge der Flüssigkeit, welche durch

Einwirkung von Chlor auf Amylen erhalten wurde, ging bei 220—230° über und ergab der Analyse unterworfen $C_5H_8Cl_4$ (gef. 28,7 C, 4,0 H, 68,14 Cl; ber. 28,6 C, 3,8 H, 67,6 Cl).

0,5276 Grm. Substanz gaben 1,4474 Grm. Chlorsilber, was 67,8 p. c. Chlor entspricht und 0,5212 Grm. Substanz gaben 1,474 Grm. Silberchlorid, entsprechend 68,49 p. c. Chlor. Im Mittel aus zwei mit Substanzen von verschiedener Bereitung vorgenommenen Chlorbestimmungen enthält demnach diese Substanz 68,14 p. c. Chlor.

0,5196 Grm. dieser Substanz lieferten ferner 0,547 Grm. Kohlensäure und 0,1908 Grm. Wasser.

Diese Substanz, welche bei der Einwirkung von Chlor auf Amylen bei 100° in beträchtlicher Quantität gebildet wird, ist demnach als *zweifach gechlortes Amylenchlorid* $C_5H_8Cl_2,Cl_2$ zu betrachten. Dieselbe stellt eine wasserhelle nicht unangenehm riechende Flüssigkeit dar, welche sich beim Destilliren schwach zersetzt, mit grüngesäumter Flamme brennt und bei 0° eine Dichte von 1,4292 zeigt.

Das zweifach gechlorte Amylenchlorid wurde, in der Hoffnung hieraus den Kohlenwasserstoff C_5H_4 zu erhalten, der Einwirkung der alkoholischen Kalilösung unterworfen, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur aus derselben eine beträchtliche Menge von Chlorkalium abschied, aber obschon man die Substanz im zugeschmolzenen Glasrohre mit der weingeistigen Kalilösung durch 24 Stunden im Oelbade auf 120—130° erhitzte, so konnte doch kein völlig chlorfreies Product erhalten werden. Der Chlorgehalt fiel zwar beträchtlich unter die für ein Atom berechnete Menge, das erhaltene Product zersetzte sich jedoch unter Kohleabscheidung so stark beim Destilliren, dass die weiteren Versuche zur Bereitung eines neuen Kohlenwasserstoffes auf die eben angedeutete Weise vorläufig aufgegeben wurden. (*Sitzungsber. der Wiener Akad. Bd. 53. S. 692. Mai 1866.*)

Ueber die Darstellung von Hämin aus dem Blute und den qualitativen Nachweis minimaler Blutmengen,

von Dr. Iwan Gwosdew.

Man kann bei Blutuntersuchungen von zwei verschiedenen Standpunkten ausgehen: von einem rein wissenschaftlichen, oder aber von einem vorzugsweise praktischen, insofern der chemische und mikroskopische Nachweis minimaler Blutmengen einen wichtigen Gegenstand der forensischen Diagnostik bildet. Methoden, welche erlauben, eingetrocknetes Blut mit möglichster Erhaltung seiner Formelemente der mikroskopischen Untersuchung zugänglich zu machen, oder aber Methoden, welche erlauben, mit derselben minimalen Menge eingetrockneten Blutes eine Reihe verschiedenartiger Reactionen anzustellen, sind vorzugsweise nur in letzterer Beziehung interessant. Obwohl Verf. gerade in dieser Hinsicht die nachfolgenden Versuche angestellt hat und zu einer Verbesserung der bezüglichen Methoden gelangt zu sein glaubt

so haben sich doch im Verlaufe der Arbeit auch einige Thatsachen ergeben, welche für die Kenntniss des Blutfarbstoffes überhaupt mittheilenswerth erscheinen, Verf. möchte daher das Folgende in der angedeuteten doppelten Beziehung angesehen wissen.

Von Wittich (*Journ. f. prakt. Chem. 1854. Bd. 61. S. 15*) hat bekanntlich durch Fällen defibrinirten Blutes mit concentrirter Lösung von $KOCO_2$, Trocknen des erhaltenen Niederschlages bei nicht über 40° und Extraction mit Alkohol eine Lösung des Blutfarbstoffes dargestellt. Von Wittich (A. a. O. S. 18) giebt an, dass es ihm nicht gelungen, aus dieser Lösung Farbstoffkrystalle abzuscheiden. Das ist später A. Rollett (*Sitzgsber. d. Wien. Akad. Bd. 48. S. 226*) gelungen, indem er der Wittich'schen Lösung $\bar{T}$ bis zur schwachsauren Reaction zusetzte und die saure Lösung bei einer Temperatur, die 65° nicht überstieg, langsam eindunstete. Derselben Methode hat sich später Kühne (*Virchow's Archiv Bd. XXXIII. S. 13*) bedient, um den von ihm als mit dem Blutfarbstoffe identisch nachgewiesenen rothen Farbestoff der Muskeln in Form von Häminkrystallen zu gewinnen.

Die Darstellung der Krystalle aus der Wittich'schen Lösung gelingt aber, wie der Verf. fand, auch in der gewöhnlichen Weise unter Anwendung von Eisessig; und zwar reichen auch sehr kleine Mengen der Lösung dazu aus. Dieser letztere Umstand macht das Verfahren zu einem sehr werthvollen.

Um die Krystalle in grösserer Menge zu erhalten, empfiehlt sich folgende Methode. Defibrinirtes, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknetes Blut oder zerschnittener und getrockneter Blutkuchen wird fein gepulvert und durch ein Pulversieb geschlagen. Fünf Theile gepulverten Blutes werden mit einem Theile reinem $KOCO_2$ (*depuratum e tartaro*) nochmals fein verrieben, die grtrocknete Masse mit 93 bis 94 v. p. Alkohol übergossen und damit bei einer Temperatur zwischen 40° und 45°, unter öfterem Umschütteln, digerirt. Wenn die entstandene dunkelgranatrothe Lösung sich nicht mehr intensiver färbte, wurde sie abfiltrirt, der Rückstand wurde neuerdings mit Alkohol digerirt etc. Die erhaltenen Portionen wurden vereinigt. Diese Lösung stimmt in ihren Eigenschaften mit der von v. Wittich aus feuchtem Blute dargestellten Lösung überein. Im Spektroskope zeigt sie einen Absorptionsstreifen zwischen C und D Fraunhofer.

Wird diese Lösung mit etwas mehr als demselben Volumen destillirten Wassers verdünnt und dem Gemische vorsichtig $\bar{A}$ bis zu schwachsaurer Reaction zugesetzt, so trübt es sich und nach einigem Stehen sammelt sich der Farbstoff in amorphen braunen Flocken, die in der klaren und entfärbten Flüssigkeit zu Boden sinken. Dieser Niederschlag giebt, abfiltrirt und getrocknet, ein sehr gutes Material für die Darstellung der Krystalle. Er wird langsam getrocknet, zuletzt durch einige Zeit bei 100°. Der trockene Niederschlag wird mit ungefähr $^1/_5$ Theil gepulvertem NaCl und mit der 20- bis 30fachen Menge Eisessig verrieben. Das Gemisch dann in einem Becherglase oder einem Kolben durch längere Zeit bei 60° digerirt, nachdem sich auf dem Boden die blauschillernde Krystallmasse abgesetzt, erwärmt man bis

100° und darüber. Nach dem Erkalten befindet sich eine schwach braungefärbte durchsichtige Flüssigkeit über den Krystallen. Bei der Darstellung von grösseren Mengen ist der verwendete Ā. gl. nicht farblos zu erhalten. Dagegen gelingt dies, wenn man den amorphen Farbestoff portionenweise mit allmälig zum Kochen erhitzten Ā. gl. in die Krystalle verwandelt.

Die erhaltenen Krystalle werden abfiltrirt, dann mit erwärmtem Ā. gl. gewaschen, mit dem Filter in mehrfaches Filtrirpapier eingeschlagen und leicht gepresst. Die auf diese Weise getrockneten Krystalle werden mit Wasser, — oder mit HCl und dann mit Wasser — oder mit Ā. gl., in welchem sich die einmal gebildeten Krystalle nicht mehr auflösen, und dann mit Wasser ausgekocht und gewaschen. Man darf zu der über den eben ausgeschiedenen Krystallen stehenden Flüssigkeit nicht direct destillirtes Wasser hinzusetzen, weil sich hierbei die Flüssigkeit trübt und unter dem Mikrokope sichtbare ölartige Tropfen ausscheidet, die beim Trocknen in eine den Krystallen anklebende krümlige Masse sich verwandeln. Und eben so soll man jedesmal die Krystallmasse nach den einzelnen Operationen des Reinigens durch Einschlagen in Filtrirpapier und leichtes Pressen trocknen, erst nach dem letzten Auskochen und Waschen mit Wasser können die Krystalle sofort bei 100° getrocknet werden.

Diese Methode zur Darstellung der Krystalle im Grossen hat vor den bisher von Rollet (a. a. O. S. 224 u. 226) und Hoppe (*Handb. der physiol. u. path. Chem. 2. Afl. Berl. 1865. S. 168 ff.*) vorgeschlagenen wesentliche Vortheile voraus, wie sich bei einer Vergleichung derselben von selbst ergeben wird. Das Verfahren eignet sich aber auch ganz vorzüglich sowohl was die Eigenschaften der Lösung, als auch die Darstellung der Krystalle betrifft, zum qualitativen Nachweis minimaler Blutmengen. In dieser Beziehung sind die folgenden Versuche anzuführen: Jede kleine Portion von dem auf dem Filter gesammelten noch feuchten amorphen Niederschlage aus der Wittich'schen Lösung krystallisirt vollständig sofort, wenn man sie unter Zusatz von wenig NaCl mit Ā. gl. auf einem Objectträger über der Weingeistlampe erhitzt. Auch wenn man die alkoholische Lösung, ohne sie vorher zu fällen, direct auf einem Objectträger eintrocknet und den Rückstand mit oder auch ohne Zusatz von NaCl auf dem Objectträger mit Ā. gl. erhitzt, erhält man die Krystalle. Man besitzt also in der Wittich'schen Lösung eine Flüssigkeit, mit welcher man eine ganze Reihe der verschiedensten Reactionen bis zur schliesslichen Darstellung der Krystalle durchmachen kann. Und eben so ein Mittel, um anfänglich bereitete beliebig verdünnte Lösungen des Blutfarbstoffes allmälig zu concentriren. Das Verfahren bei der Untersuchung von auf verschiedenen Gegenständen eingetrockneten verdächtigen Flecken würde also damit beginnen, dass man dieselben mit $KOCO_2$ trocken verreibt und mit Alkohol extrahirt. Zur Probe hat der Verf. auf Leinwand eingetrocknete Blutflecken mit dem Träger zerschnitten und mit $KOCO_2$ verrieben, oder aber auf Holz oder auf Eisen eingetrocknetes Blut abgeschabt, wieder mit $KOCO_2$ verrieben und in einem Probirgläschen bei einer Ter

peratur von 40 bis 45° mit Alkohol extrahirt und aus den erhaltenen Lösungen direct durch Eintrocknen derselben auf dem Objectträger in der angeführten Weise Krystalle erhalten. Als er auf der weissgetünchten Wand eines Zimmers angetrocknete Blutflecken, die sich seit nahezu einem Jahre daselbst befanden und die er mit Theilen der Wand abgeschabt hatte, mit Alkohol allein extrahirte, färbte sich der Alkohol schwach röthlich und beim Eindunsten auf einem Objectträger erhielt er, nachdem Tropfen für Tropfen etwa viermal einer nach dem Auftrocknen des vorhergehenden auf dieselbe Stelle gesetzt worden waren, beim Behandeln des Rückstandes mit kochendem $\bar{A}$. gl. ebenfalls wohlausgebildete Krystalle. Als er nun getrocknetes Blut, welches mit reinem Alkohol übergossen und damit digerirt diesen vollständig ungefärbt liess, mit gewöhnlicher Kreide verrieb und mit Alkohol digerirte, nahm dieser eine sehr schwachröthliche Farbe an und Tropfen dieser Lösung gaben, in der früher angeführten Weise nach einander auf dem Objectträger eingetrocknet, ebenfalls bei der Behandlung mit $\bar{A}$. gl. die Krystalle. Anstatt des $KOCO_2$ kann man sich zur Herstellung der alkoholischen Farbstofflösung auch des einfach oder doppelt $NaOCO_2$ bedienen oder des NH_4OCO_2.

Der Verf. hat es nicht unterlassen, sich jedesmal von der Identität der bei den verschiedenen Versuchen erhaltenen Krystalle mit den bei directer Behandlung des getrockneten Blutes mit $\bar{A}$. gl. entstehenden Farbstoffkrystallen zu überzeugen, und zwar mit Hülfe zweier oder nur eines Nikol'schen Prismas. Da man nur allein auf diese Weise sich eine sichere Ueberzeugung über die Natur der unter dem Mikroskope beobachteten Krystalle verschaffen kann.* Auch die folgende Beobachtung glaubt der Verf. noch anführen zu müssen: bei Anwendung von CaCl anstatt NaCl erhält man bei den obigen Versuchen manchmal grössere Krystalle und eine reichlichere Menge derselben als bei Anwendung des NaCl, das Verfahren mit NaCl ist aber sicherer und CaCl erst versuchsweise in zweiter Reihe anzuwenden. Auch lange Zeit in fauliger Zersetzung erhaltenes Blut eignet sich ganz vorzüglich zur Herstellung der Wittich'schen Lösung und zur Darstellung der Krystalle daraus.

Für die praktische Anwendung des beschriebenen Verfahrens auf den Nachweis minimaler Blutmengen bemerkt der Verf. noch das Folgende. Es hat den Anschein, als ob das angegebene Verfahren bei seiner grösseren Complication nicht diejenige Sirherheit für die Gewinnung der Blutkrystalle böte, als das längst übliche einfache directe Verfahren mit kochendem $\bar{A}$. gl. Ob man sich für das eine oder das andere im gegebenen Falle entscheiden wird, ist bei der ungeheuren Mannigfaltigkeit der möglichen Fälle auch bei der lebhaftesten Phantasie a priori nicht anzugeben. Jeder, welcher die obigen Fälle wiederholt, wird sich aber von der Sicherheit des Verfahrens überzeugen und

* Siehe A. Rollett, über den Pleochroismus der Häminkrystalle, nebst einer ...en Anleitung zur Untersuchung desselben. *Wiener med. Wochenschrift. 1862.* ...9.

auch die schon früher hervorgehobenen Vortheile, welche die leicht zu bewirkende Concentrirung unserer Farbstofflösung dabietet, sowie den Umstand, dass man sich dabei die häufig so sehr belästigenden Verunreinigungen und fremden Substanzen vollständig aus dem Wege schafft, geeigneten Falles nicht übersehen. Ausserdem ist es dabei möglich, mit derselben minimalen Blutmenge in günstigen Fällen eine Reihe anderer Reactionen, spektroskopische etc., durchzuprobiren und wird sich dieses Verfahren in allen Fällen zum Nachweise selbst geringer Mengen von Blutfarbstoff in thierischen Flüssigkeiten oder Geweben eignen.

Mit den in grösserer Menge rein dargestellten Krystallen hat der Verf. einige in Bezug auf diesen Farbstoff bemerkenswerthe Versuche gemacht. Weingeist von etwa 93 v. p., welchen man einige Zeit bei einer Temperatur von 40° über reinem $KOCO_2$ stehen liess und filtrirte, löst die reine Krystallsubstanz beim Digeriren bei 40° zu einer tiefgranatrothgefärbten Lösung. Wird diese Lösung mit Wasser und $\bar{A}$. in der obigen Weise gefällt, so erhält man wieder den amorphen flockigen braunen Niederschlag. Aus diesem sind unter Anwendung von $\bar{A}$. gl. und NaCl wieder die Krystalle zu gewinnen. Trocknet man eine Portion der granatrothen Lösung direct ein, so bedarf es nur des Zusatzes von $\bar{A}$. gl. und des Erwärmens damit, um die Krystalle wieder zu gewinnen. Tropfen der Lösung über einander auf dem Objectträger eingetrocknet, scheiden, mit $\bar{A}$. gl. gekocht, die Krystalle ab, nur ist zu berücksichtigen, dass sie desto kleiner werden und oft nur noch bei starker Vergrösserung erkennbar sind, je weniger man von dem trockenen Rückstande auf dem Objectträger angesammelt hat.

Schon mit dem blossen Auge — und das gilt auch für die früheren ähnlichen Versuche — lassen sich die einzelnen Momente auf dem Objectträger verfolgen. Die aufgetrocknete Lösung hinterlässt einen grünbräunlichen Rückstand, dieser verwandelt sich nach dem Zusatze von $\bar{A}$. gl. in einen gelbbraunen durchscheinenden Fleck, nach dem Kochen erscheinen zwischen Objectträger und Deckgläschen discrete schwarze Pünktchen.

Um eine Vorstellung von den Farbstoffquantitäten zu gewinnen, welche bei diesen Versuchen in Betracht kommen, hat der Verf. eine abgewogene Menge rein dargestellter Krystalle in mit $KOCO_2$ digerirtem Alkohol aufgelöst. Die Menge der bei 100° getrockneten Krystalle betrug 0,012 Grammen. Diese lösten sich bis auf eine Spur in 85 Cubikcent. Alkohol von 93 v. p., der vorher über $KOCO_2$ von einem Tage zum anderen gestanden hatte. Ein Cubikcent. der tiefgranatrothen Lösung hatte also 0,0001 Grm. aufgelöst. Etwa 5 Cubikcent. dieser Lösung auf einer Uhrschale eingetrocknet hinterlassen einen grünlichen Rückstand von dem kleine Portionen auf einem Objectträger mit $\bar{A}$. gl. erwärmt, schöne gut ausgebildete Krystalle in gewöhnlicher Form ergeben. Tropfen dieser Lösung, einzeln auf dem Objectträger aufgetrocknet und mit kochendem $\bar{A}$. gl. behandelt ergaben sehr kleine, aber noch immer bei starker Vergrösserung ihrer Form nach und unter Anwendung eines Nikols an ihrem Dichroismus erkennbare Krystalle. Wurde eine Reihe Tropfen hintereinander auf derselben Stelle des Ob-

jectträgers aufgetrocknet, so erhielt man schliesslich grössere Krystalle von der gewöhnlichen Form.

Die direct aus getrocknetem Blute oder durch Wiederauflösen der Krystalle erhaltene Farbstofflösung zeigt sehr ausgezeichnet die von v. Deen zum Nachweise des Blutfarbstoffes empfohlene Reaction auf Guajactinctur bei Gegenwart von ozonisirtem Terpentinöl. Man kann auf diese Reaction, da sie nicht für den Blutfarbstoff charakteristisch ist, kein besonderes Gewicht legen.

Bei dem obigen Verfahren kann sie aber immerhin als ein gutes Mittel angesehen werden, welches schon von vornherein anzeigt, ob man sich der Mühe, die Krystalle aus einem dünnen alkoholischen Extracte, in welchem man Blutfarbestoff vermuthet, durch Concentration und Eintrocknen desselben darzustellen, unterziehen soll; denn in fast farblosen oder ganz schwachgrün gefärbten Lösungen wird Blutfarbstoff durch diese Reaction angezeigt. Verf. hat z. B. 1 Cubikcent. der angeführten Krystalllösung mit 10 Cubikcent. Alkohol verdünnt und gefunden, dass jede Portion derselben durch ein Reagens, welches aus vier Theilen einer Guajactinctur, die in 5 Cubikcent. 0,71 Grm. trockenes Harz aufgelöst und einen Theil ozonisirtes Terpentinöl enthielt, tiefblau gefärbt wurde. Dasselbe gilt natürlich von höheren Concentrationsgraden. Andererseits ist das Reagens, wie sich von selbst ergiebt, auch ein Mittel neben vielen anderen, um erhaltene Blutkrystalle als solche nachzuweisen.

Hoffentlich wird die genauere Bekanntschaft mit den Häminkrystallen, zu welcher der Verf. im Vorstehenden einen Beitrag geliefert zu haben glaubt, bald auch die letzten Stimmen, welche sie noch zum Nachweise von Blut verschmähen (*Roussin. Ann. de Hygiène publ. et de Médic. lég. T. XXIII. p. 142 et 152. Par. 1865*) zum Schweigen bringen.

Würde man sich in allen Fällen nur auf den mikroskopischen Nachweis der Blutkörperchen stützen wollen, dann würde man sich die Aufgabe unnöthig erschweren und bei der Diagnose verdächtiger Flecken in Fällen, wo mit Hülfe der Blutkrystalle noch eine sichere positive Aussage zu machen ist, sich einer solchen enrschlagen müssen. Man weiss, wie leicht veränderlich die Blutkörperchen durch die unscheinbarsten äusseren Einwirkungen sind. Gelingt auch der Nachweis von Blutkörperchen, dann hat man allerdings, wie der Verf. als bekannt voraussetzt, das beste und in Beziehung auf die Aussagen umfassendste Resultat erreicht.

Da der Verf. auch in Beziehung auf das Verhalten trockener Blutkörperchen zu verschiedenen Reagentien, welches so sehr von dem der feuchten Blutkörperchen abweicht, dass man sich ohne Weiteres einen Schluss von dem einen auf das andere nicht erlauben kann, einige Erfahrungen gemacht hat, so mögen diese als Anhang hier ihren Platz finden. Uebergiesst man trockenes Blut mit Alkohol, so färbt sich derselbe bekanntlich nicht. Blut, welches man einige Zeit unter Alkohol stehen liess, ist aber auch in Wasser unlöslich geworden, destillirtes Wasser färbt sich auch nach sehr langem Stehen damit so

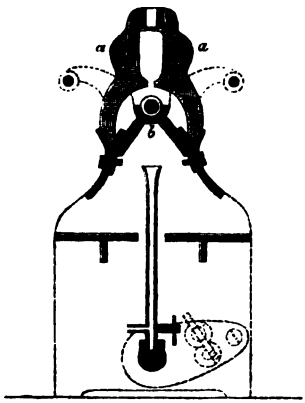
wenig als vorher der Alkohol. Es gelingt aber sehr leicht, von den ungelösten, aber durchfeuchteten Blutbrocken einzelne Blutkörperchen zu isoliren, am leichtesten, wenn man sich des Pinsels dazu bedient, aber auch wo die Blutkörperchen haufenweise beisammen liegen, sind ihre Conturen nach dieser Behandlung deutlich und leicht zu erkennen. Diese Erfahrungen, welche der Verf. bei der successiven Behandlung getrockneten Blutes mit starkem Alkohol und destillirtem Wasser machte, waren die Veranlassung, dass der Verf. auch die Wirkung des Amylalkohols, des Chloroforms und Aethers auf getrocknetes Blut untersuchte. Es hat sich dabei das Folgende ergeben. Aether oder Amylalkohol zerstören trockene Blutkörperchen nicht Wird der Aether oder Amylalkohol wieder verdunstet und die Blutkörperchen mit Wasser behandelt, so erhalten sich die Blutkörperchen auch, aber weniger gut, als bei Anwendung von Alkohol. Ein Gemisch von Aether und Amylalkohol lässt direct als Zusatzflüssigkeit zu getrocknetem Blut gebracht, die Blutkörperchen sehr deutlich hervortreten, und zwar nehmen dieselben, wenn man die Blutschollen zertheilt, in isolirtem Zustande eine kugelige Gestalt an. Chloroform wirkt ähnlich, aber bei Weitem nicht so gut conservirend als die früheren Reagentien. Wurde getrocknetes Blut mit Alkohol übergossen, der Alkohol wieder verdunstet und das Blut in schwacher Lösung von NaCl gepinselt, so erhielt man ebenfalls die Blutkörperchen, und zwar mit schärferen Umrissen, als bei Behandlung mit Wasser. Aehnlich wie NaCl wirkt Blutserum. Natürlich muss man sich bei dem letzteren vorher überzeugt haben, dass es vollkommen frei von Blutkörperchen ist. Wurden die zu diesen Versuchen benutzten Blutproben auf dem Objectträger wieder aufgetrocknet, so konnten daraus noch mit Ā. gl. die Blutkrystalle erhalten werden. Um bei den Blutkörperchen von Vögeln, Amphibien und Fischen die Kerne deutlich zu machen, muss man sich manchmal des Zusatzes von Ā. bedienen. Die ältesten Blutproben, die nach den obigen Methoden untersucht wurden, waren im Jahre 1862 auf einem Stück Leinenzeug angetrocknet worden. Sie stammten von Menschen- und Froschblut her. In beiden Fällen waren die Blutkörperchen sehr gut zu beobachten.

Wenn es sich nur um die Erhaltung der Blutkörperchen, ihre Darstellung im isolirten Zustande, die An- oder Abwesenheit eines Kernes handelt, — und an die Wiederaufweichung getrockneten Blutes bis zu der Grösse der Blutkörperchen, welche diese im frischen Blute besitzen, wird heute kaum noch ein Mikroskopiker im Ernste denken, — dann lassen sich die angeführten einfachen Reagentien sehr empfehlen, die alle bisher angegebenen, mit alleiniger Ausnahme des Sublimates, weit übertreffen, vor dem letzteren aber deswegen den Vorzug verdienen, weil bei ihrer Anwendung dieselben Blutproben, die zur Darstellung der Körperchen dienten, auch noch zur Darstellung der Häminkrystalle verwendet werden können. (*Sitzungsber. d. Wien. Akad. Bd. 53. S. 683. Mai 1866.*)

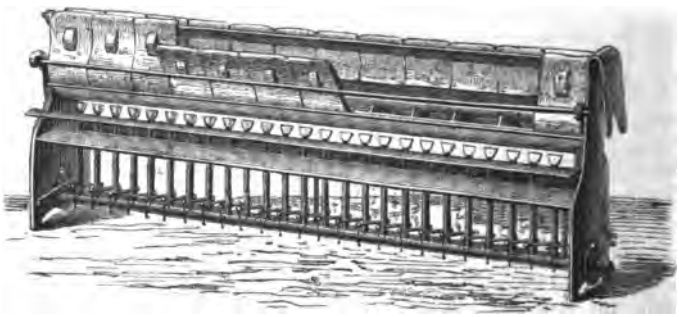
Verbesserter Verbrennungsofen,

nach E. R. Erlenmeyer.

Um bei der Benutzung des Verbrennungsofens mit Bunsen'schen Lampen und Babo'schem Gestelle die Röhren vor dem Zerspringen, Einsinken oder Aufgeblähtwerden zu bewahren, giebt ihnen der Verf. eine halbcylindrische Unterlage von gebranntem feuerfesten Thone, welche ungefähr die doppelte Breite des Verbrennungsrohres hat (*b* Fig. 1.). Die Thonkacheln *a a* erhalten die in der Figur gezeichnete Form. Die Esse zwingt die Flamme, die Röhren oben bogenförmig zu umgeben, ohne sie zu berühren. So wird das Rohr fast nur von der strahlenden Wärme getroffen. Um das Zurückschlagen der Flamme möglichst zu vermeiden, giebt er den Röhren unten nur an der einen Seite einen Ausschnitt, und stellt dieselben so auf, dass dieser Ausschnitt von dem Experimentator abgewendet ist. Auch das Gestell des Ofens hat einige Verbesserungen erfahren, welche aus der Figur ersichtlich sind.



Ein solcher Apparat, welcher durch directe Leitung mittels eines zuletzt nur 2 Centim. weiten Rohres gespeist wurde, verbrauchte für jeden Brenner in der Stunde 2—3 Cub.-Fuss Gas. Die Höhe der Temperatur, welche man damit hervorzubringen vermag, ergiebt sich daraus, dass der Verf. bei vollem Feuer eine leere böhmische Röhre in 10 Minuten, vom Anzünden an gerechnet, zu einem Bande zusammenschmelzen konnte. (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 139. S. 70.*)



Ueber den angeblichen Kochsalzgehalt des Extractum Carnis americanum,

von Justus von Liebig.

In dem Droguenberichte der Herren Gehe & Comp. in Dresden findet sich bei der Erwähnung des Extractum Carnis americanum folgende Stelle: „Doch versäumten wir nicht, auch das ächte amerikanische Präparat, das sich durch schöne salbenartige Consistenz und helle lichtbraune Farbe auszeichnet, *dabei jedoch mit starkem Zusatze von Salz versehen ist*, von dem Depot der Société Fray-Bentos in Antwerpen kommen zu lassen."

Diese Angabe, dass der Fleischextract von Fray-Bentos mit starkem Salzzusatze versehen sei, ist durchaus falsch, und ich verstehe nicht, wie die Herren Gehe & Comp. zu derselben gekommen sein mögen. Ich kann dies um so bestimmter behaupten, da ich die Stelle als Director des wissenschaftlichen Departements bei der Fray-Bentos-Gesellschaft übernommen habe, unter Bedingungen, welche darauf berechnet sind, dem Publicum die vollste Bürgschaft für die Reinheit und Aechtheit des Extractum Carnis, welches meinen Namen trägt, zu sichern.

Einer meiner vieljährigen Assistenten, Herr Seekamp, leitet den chemischen Theil der Fleischextractfabrication in Fray-Bentos, er fabricirt den Extract; ein zweiter meiner Assistenten und ein gleich zuverlässiger Mann, Herr Dr. Finck, ist in Antwerpen beim Generaldepot der Gesellschaft angestellt, und zwar ganz unabhängig von derselben; der Letztere nimmt den aus Süd-Amerika ankommenden Extract in Empfang, und ist verpflichtet, mir von jedem Collo Extract, der in zugelötheten 42 bis 45 Pfund haltigen Blechbüchsen nach Europa verschickt wird, eine Probe nach München zu senden, die in meinem Laboratorium auf ihren Wasser- und Aschengehalt, so wie auf den in Weingeist von 80 p. c. löslichen Extract, und auf ihren Leimgehalt untersucht wird. Dasselbe geschieht mit dem Extracte, welcher direct von dem Generaldepot an die hiesige Hofapotheke abgegeben wird.

Kein Extract gelangt in den Handel, der nicht von mir begutachtet worden ist.

Da der Fleischsaft kein Kochsalz, oder nur Spuren enthält, so kann auch der Fleischextract nicht kochsalzhaltig sein; ein Zusatz von Kochsalz, der nur eine Gewichtsvermehrung zum Nachtheile der Käufer bezwecken könnte, müsste hiernach als ein absichtlicher Betrug angesehen werden.

Jeder Apotheker ist vollkommen in der Lage, durch die einfache Untersuchung der Asche des Extracts sich von der Falschheit dieser Angabe zu überzeugen.

Der von den Agenten der Gesellschaft direct bezogene Extract ist nicht mit Kochsalz versetzt, und es ist kein mit Kochsalz versetzter Extract von Fray-Bentos jemals in den Handel gebracht worden. Richtig ist, dass der Extract auf der Zunge salzig schmeckt, und das

man sehr häufig Krystalle darinnen bemerkt, aber diese bestehen aus Kreatin oder saurem phosphorsauren Kali, welche beide zu seiner normalen Zusammensetzung gehören.

Jeder Apotheker weiss, dass es unmöglich ist, einen Extract von stets gleichförmiger Beschaffenheit und Farbe darzustellen, und so habe ich denn als Grenzen zur Beurtheilung des südamerikanischen Extractes folgende Verhältnisse angenommen:

Der Wassergehalt darf schwanken zwischen 16 bis 21 p. c.
Der Aschengehalt - - - 18 - 22 -
Der in Weingeist von 80 p. c. lösliche Extract
muss betragen zwischen 56 - 66 -

Wenn der in Antwerpen ankommende Extract mehr wie 21 p. c. Wasser enthält, so sind dort Einrichtungen getroffen, um denselben concentrirter zu machen. Es ist dies bis jetzt aber nur ein- oder zweimal vorgekommen. In der Regel enthält der Extract weniger als 17 p. c. Wasser und mehr als 56 p. c. in Weingeist lösliche Bestandtheile; leimhaltiger, gelatinöser oder pappiger Extract darf nicht zum Verbrauche kommen.

Ich habe viele Sorten Extractum Carnis germanicum untersucht, und bis jetzt noch keine gefunden, die unter 24 p. c. Wasser enthielt, dagegen manche, welche 28 bis 36 p. c. Wasser hatten, was natürlich auf den Preis von Einfluss ist.

Eine Probe von einem Extracte, welcher in Darmstadt fabricirt wird, gab bei der Analyse 36 p. c. Wasser und nahe 9 p. c. Kochsalz. Der Fabrikant macht kein Geheimniss aus dem Kochsalzzusatze, und es liesse sich dagegen kaum etwas sagen, wenn auf dem Zettel der Gefässe, worin er verkauft wird, nicht gedruckt wäre, dass sein Extract nach „Liebig's Process" bereitet wäre; der nach meiner Methode bereitete Extract enthält aber kein Kochsalz.

Der Extract darf keinen Leim enthalten; es ist klar, dass, wenn darin $^1/_2$ oder 1 p. c. Leim als zulässig angesehen wird, in diesem Falle ein Gehalt von $1^1/_2$ oder 2 p. c. kaum tadelnswerth, wenigstens nicht als eine Fälschung anzusehen ist. Von diesem Gesichtspunkte aus muss man den Leimgehalt als den wahren Feind des echten Fleischextractes betrachten, denn wenn er zugelassen wird, so ist damit der Verschlechterung die Thüre geöffnet, und es lässt sich alsdann voraussehen, dass derselbe in kurzer Zeit wieder zu dem Range der sogenannten Consommé- oder Bouillontafeln zurücksinken werde, die nur aus einem hellen Tischlerleime bestehen.

Man muss sich übrigens in Beziehung auf den Leimgehalt und die Wirkung der Gerbsäure auf den gelösten Fleischextract nicht zu falschen Schlüssen verleiten lassen, denn auch der mit kaltem Wasser dargestellte Extract giebt mit Gerbsäure einen zusammenklebenden Niederschlag, der eine sehr stickstoffreiche Substanz, aber keinen Leim, d. h. keinen gelatinirenden, beim Verkohlen unangenehm nach Leim riechenden Stoff enthält.

Was die Farbe und den Geschmack des Extractes von Fray-Bentos betrifft, so ist ihre wechselnde Beschaffenheit kein Zeichen von

Fehlern in der Fabrication, sondern sie hängt von dem Geschlechte und dem Alter der verwendeten Thiere ab.

Das Fleisch von Ochsen giebt einen Extract von dunklerer Farbe und einem Geschmacke, der im concentrirten Zustande an Wildpret, an Reh- oder Hirschfleischbraten, erinnert, in verdünnter Lösung aber angenehm ist; der Extract von Kuhfleisch ist milder und heller, und wird von Manchen im Geschmacke für feiner gehalten. Das Fleisch von Thieren unter vier Jahren ist für die Extractbereitung nicht brauchbar, der daraus bereitete Extract ist pappig und schmeckt fade und nach Kalbfleisch.

Eine Aussonderung der Kühe von den Ochsen ist bei einer so grossen Fabrication, wie man sich leicht denken kann, nicht möglich, und so wechselt denn die Farbe und der Geschmack, je nachdem das Fleisch von Ochsen oder Kühen in der täglichen Verarbeitung vorwaltet.

In der Fabrik in Fray-Bentos wird durchschnittlich von 34 Pfd. reinem Muskelfleische (entsprechend 45 Pfd. Metzgerfleische mit Fett, Gewebe und Knochen) ein Pfund Extract erhalten, so dass ein Ochs oder eine Kuh selten mehr als 8 bis 9 Pfd. Extract geben.

Manche Personen haben das Vorurtheil, dass in Südamerika auch Pferdefleisch zur Extractbereitung diene; allein die Pferde sind dort theurer, als das Rindvieh; die Fleischbrühe von Pferdefleisch bildet, wie ich früher gezeigt habe (*Ann. Ch. Pharm. Bd. 62. S. 291*) beim AbdampfenHäute auf ihrer Oberfläche, wie Milchhäute, die sich ebenso oft erneuern, als man sie hinwegnimmt; der Extract ist dick und schleimig, er löst sich nicht klar im Wasser und schmeckt immer nach Fett, so dass er gar nicht in den Handel gebracht werden könnte.

Dagegen liefert Hammelfleisch einen Extract von ausgezeichnet angenehm aromatischem Geschmack, der durchaus nicht an seinen Ursprung erinnert; es ist zu hoffen, dass die Fabrik in Fray-Bentos im nächsten Jahre in der Lage ist, auch diesen Extract zu fabriciren, in England wird bekanntlich die Fleischbrühe von Hammelfleisch von den Aerzten sehr hoch geschätzt, und zur Abwechslung dürfte der Hammelfleischextract vielen Consumenten sehr willkommen sein. (*Vom Verf. mitgetheilt.*)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die natürliche Entstehung und die künstliche Darstellung des Diamants, von E. P. De Chancourtois. — Man weiss, dass der krystallinische Schwefel der Solfataren seinen Ursprung einer unvollkommenen Verbrennung des aus Spalten oder aus porösem Gestein ausströmenden Schwefelwasserstoffes verdankt, welche Oxydation entweder auf Kosten des atmosphärischen oder des im Wasser gelösten Sauerstoffs erfolgt. Sämmtlicher Wasserstoff wird dabei oxydirt; allein unter den Bedingungen dieses Vorganges, welche man feuchte Verbrennung nennen kann, verbrennt nur ein Theil des Schwefels zu schwefliger Säure; der Rest setzt sich mehr oder weniger vollkommen krystallinisch ab. Der Verf. hält es für möglich, dass auch der Kohlenstoff des Diamants auf diese Weise aus Kohlenwasserstoffen abgeschieden werde. Diese Ansicht steht nicht im Widerspruche mit dem Vorkommen organischer Gebilde im Innern der Diamanten. Wollte man auf Grund derselben die künstliche

Darstellung versuchen, so würde man einen sehr langsamen Strom Kohlenwasserstoffgas oder - Dampf mit Wasserdampf gemischt innerhalb einer Sandmasse, welche Spuren fäulnissfähiger Substanzen, z. B. Mehl, enthält, einer unvollkommenen Oxydation auszusetzen haben. *(Compt. rend. T. 63. p. 22. Juillet 1866.)*

Lionet theilt mit, dass er durch Einsenken zweier spiralförmig aufgewundener dünnen Bleche von Platin und Zinn in Schwefelkohlenstoff den Kohlenstoff in krystallinischer Form abgeschieden erhalten, während der Schwefel sich mit dem Zinn verbunden habe. Dieser Versuch sei schon in den Jahren 1846 und 1847 ausgeführt. *(Compt. rend. T. 63. p. 213. Juillet 1866.)*

Rossi macht ebenfalls Bemerkungen dazu. *(Compt. rnd. T. 63. p. 408. Août 1866.)*

Ueber das Nitroglycerin, von E. Kopp. — Da der Transport des Nitroglycerins mit viel Gefahr vorbunden ist, so hat der Verf. eine Methode gesucht, mittels deren man diese Substanz an Ort und Stelle darstellen kann.

In einem durch kaltes Wasser abgekühlten Gefässe mischt man rauchende Salpetersäure von 49—50° Baumé mit dem doppelten Gewichte höchst concentrirter Schwefelsäure. Ferner dampft man in einem Topfe gewöhnliches käufliches Glycerin, welches frei von Kalk und Blei sein muss, bis auf 30—31° B. ein. Dasselbe muss nach vollständiger Abkühlung syrupdick sein. Darauf werden in einen Glasballon oder ein steinernes Gefäss 3300 Gr. des völlig abgekühlten Säuregemisches gebracht, das Gefäss in kaltes Wasser gesetzt, und nur langsam unter fortwährendem Umrühren 500 Gr. Glycerin zugethan. Es kommt vor allen Dingen darauf an, jede Erwärmung zu vermeiden, welche eine Oxydation des Glycerins unter Entwicklung von Oxalsäure zur Folge haben würde. Nach vollständiger Mischung lässt man das Ganze 5—10 Minuten ruhig stehen und giesst es dann in sein 5—6faches Volumen kalten Wassers, welches man vorher in rotirende Bewegung versetzt hat. Das Nitroglycerin schlägt sich schnell als schweres Oel nieder, welches man durch Decantation in ein Gefäss von grösserer Höhe als Weite bringt. Hier wäscht man es mit wenig Wasser, entfernt dies und füllt das Nitroglycerin schliesslich auf Flaschen. So ist es zum Gebrauche fertig. Das so bereitete Oel ist noch etwas sauer und wasserhaltig, was indess nichts schadet, da es kurze Zeit darauf verwendet wird und diese Verunreinigung seine Explosionsfähigkeit nicht beeinträchtigt. Das Nitroglycerin ist ein gelbes oder bräunliches Oel, schwerer als Wasser und unlöslich darin, löslich in Alkohol und Aether. Schon bei geringer Kälte erstarrt es zu langen Krystallnadeln. Ein starker Schlag ist das wirksamste Mittel, um es zum Explodiren zu bringen. Uebrigens ist die Handtierung mit dieser Substanz leicht und gefahrlos. Auf der Erde ausgeschüttet lässt es sich nur schwer durch einen brennbaren Körper entzünden; man kann auf einer Steinplatte eine Flasche, welche Glycerin enthält, zerbrechen, ohne dass Explosion erfolgt; es lässt sich unzersetzt bei gemässigter Hitze verflüchtigen, allein wenn das Sieden lebhafter wird, so erfolgt eine äusserst heftige Explosion.

Das Nitroglycerin, besonders wenn es unrein und sauer ist, zersetzt sich nach Verlauf einiger Zeit freiwillig unter Gasentwicklung und Entstehung von Oxal- und Glycerinsäure. Vielleicht beruhen hierauf die freiwilligen Explosionen des Glycerins. In wohlgeschlossenen Gefässen können sich die Zersetzungsgase nicht entwickeln, üben einen Druck auf die Flüssigkeit, und so kann der geringste Stoss und die leiseste Erschütterung die Explosion veranlassen. Der Geschmack des Nitroglycerins ist zuckerig, pikant und aromatisch; es ist giftig. In sehr geringen Mengen genossen bringt es starken Kopfschmerz hervor; die Dämpfe wirken ähnlich. Dieser Umstand steht dem Gebrauche des Nitroglycerins als Sprengmittel an solchen Orten, wo sich die Dämpfe nicht frei in der Luft vertheilen können, entgegen.

Das Nitroglycerin ist keine eigentliche Nitroverbindung, wie etwa das Nitro- oder Dinitrobenzol oder die Nitrophenylsäuren; denn unter dem Einflusse reducirender Körper, wie nascirender Wasserstoff, Schwefelwasserstoff etc., wird Glycerin abgeschieden und kaustische Alkalien zersetzen es in Nitrite und Glycerin.

Was den Gebrauch betrifft, so bemerkt der Verf. darüber Folgendes: Um ein Felsstück abzutrennen, macht man in einer Entfernung von 2,5—3 Meter vom Rande ein Bohrloch von 5—6 Cm. Durchmesser und 2—3 M. Tiefe. Nachdem man das Loch von Schlamm, Sand und Wasser gereinigt hat, giesst man durch einen Trichter 1500—2000 Gr. Glycerin hinein. Darauf senkt man in dasselbe einen kleinen Cylin-

der von Holz, Kartenpapier oder Eisenblech, welcher ungefähr 4 Cm. Durchmesser und 5—6 Cm. Höhe hat und mit Pulver gefüllt ist. Eine Lunte ist hiermit verbunden. Das Bohrloch wird dann mit Sand völlig zugeschüttet. Ein Einstampfen des Sandes ist nicht nöthig. Die Lunte wird entzündet, und nach 8—10 Minuten erfolgt die Explosion. Diese geht so momentan von Statten, dass der Sand niemals weggeschleudert wird. Die ganze Masse des Felsens löst sich unter einem dumpfen Knall ruhig ab, ohne hinweggeschleudert zu werden. Die Kraft der Explosion ist eine furchtbare. Gewaltige Steinmassen sind gelöst und von vielen Spalten nach allen Richtungen hin durchklüftet. Mit einer Ladung von obiger Masse kann man 40—80 Cubikmeter von ziemlich festem Gestein ablösen *(Compt. rend. T. 63. p. 189. Juill. 1866.)*

Litterarische Neuigkeiten.

Boutet de Monvel, B., Notions de chimie conformes au programme officiel arrêté le 25 mars 1865 pour l'enseignement de la chimie dans les classes de philosophie, avec des figures dans le texte. 8. édition. Paris, L. Hachette & Co. 1866. 18. (228 S.) 2 fr. 50 ct.

———— Nociones de quimica con numerosos grabados en el texto. Traducidas de la 8a edicion, por D. A. Ramon de la Sagra. Paris, L. Hachette & Co. 1866. gr. 18. (228 S.) 3 fr. 50 ct.

Bromeis, C., Die anorganische Chemie mit besonderer Rücksicht auf Technologie zum Gebrauche bei Vorträgen an Universitäten und höheren Lehranstalten sowie zum Selbstunterricht. 2., stark vermehrte Auflage. Nach dem Tode des Verfassers herausgegeben von Th. Bromeis. Mit 185 (in den Text eingedr.) Holzschnitten. Stuttgart, Franckh. 1866. gr. 8. (XII, 791 S.) 3 Thlr. 18 Gr.

Buff, Heinrich Ludwig, Ein Blick auf die Geschichte der Chemie. Erlangen, F. Enke. 1866. Lex. 8. (20 S.) 4 Gr.

Debeaux, J. O., Notes sur quelques matières tinctoriales des Chinois. Paris, Savy. 1866. gr. 8. (16 S.)

Delavaud, H. C., Revue analytique de la chimie contemporaine. Paris, impr. Raçon & Co. 1866. gr. 8. (21 S.)

Extrait des Archives de médecine navale, juillet et septembre 1865. Tome 4.

Elsner, L., Die chemisch-technischen Mittheilungen der neuesten Zeit, ihrem wesentlichen Inhalte nach alphabetisch zusammengestellt. 15. Heft. Die Jahre 1865—1866. Berlin, 1867. J. Springer. gr. 8. (XX, 219 S.) $1^1/_3$ Thlr.

Frankland, Edward, Lecture notes for chemical students, embracing mineral and organic chemistry. London: Van Voorst. 1866. 8. (440 S.) 12 sh.

Frey, Heinrich, Handbuch der Histologie und Histochemie des Menschen. Lehre von den Form- und Mischungsbestandtheilen des Körpers. Für Aerzte und Studirende. 2., gänzlich umgearbeitete Auflage. Mit 530 (eingedr.) Figuren in Holzschnitt. Leipzig, W. Engelmann. 1867. Lex. 8. (XVI, 732 S.) $4^1/_3$ Thlr

Grimaux, Edouard, Équivalents, atomes, molécules. Thèse pour l'agrégation de chimie. Paris, Savy. 1866. gr. 8. (109 S.)

Hammon, Chr., Leitfaden für den ersten Unterricht der Chemie an Gewerb-Schulen. Kaufbeuren, 1864. gr. 8. (VIII, 83 S.) (Mayr.) 9 Gr.

Henkel, (J. B.,) Handbuch der Pharmakognosie des Pflanzen- und Thierreichs nach dem neuesten Standpunkt bearbeitet. Tübingen, Laupp. 1867. gr. 8. (XVI, 629 S.) $3^2/_3$ Thlr.

Jacobsen, Emil, Chemisch-technisches Repertorium. Uebersichtlich geordnete Mittheilungen der neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen auf dem Gebiete der technischen und industriellen Chemie mit Hinweis auf Maschinen, Apparate und Literatur für Gewerbtreibende, Fabrikanten, technische Chemiker und Apotheker etc. IV. Jahrgang 1865. 2. Halbjahr und V. Jahrgang 1866. 1. Halbjahr. Berlin, Gaertner. gr. 8. (VI, 2. VIII, 125 S. V, 1. VIII, 103 S.) à $^1/_3$ Thlr

Jahresbericht über die Fortschritte auf dem Gesammtgebiete der Agricultur-Chemie. Begründet von Robert Hoffmann. Fortgesetzt von Eduard Peters. 8. Jahrgang: das Jahr 1865. Mit einem vollständigen Sach- und Namen-Register. Berlin, 1867. J. Springer. Lex. 8. (444 S.) 2 Thlr. 27½ Gr.

Kekulé, August, Lehrbuch der organischen Chemie oder der Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Mit in den Text gedruckten Holzschnitten. II. Band. 3. Lieferung. Erlangen, F. Enke. 1866. Lex. 8. (IV S., S. 481—744.) 1 Thlr. 18 Gr. (II Bände: 9 Thlr. 3 Gr.)

v. Liebig, J., De scheikunde in hare toepassing op landbouw en physiologie. Naar den 7. druk door E. C. Enklaar. 16. aflevering. Met 1 gelith. plaat. Zwolle, W. E. J. Tjeenk Willink. gr. 8. (S. 241—288.) 45 ct.

Maumené, J. E., Théorie générale de l'exercice de l'affinité. 2. et 3. mémoires. Loi des actions de mélange. Démonstration de l'inexactitude jusqu'à l'absurde de la théorie des substitutions et des types. Paris, impr. Goupy. 1866. gr. 4. (66 S.)

Mohr, Friedrich, Lehrbuch der pharmaceutischen Technik. Nach eigenen Erfahrungen bearbeitet. Für Apotheker, Chemiker, chemische Fabrikanten etc. 3., vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 470 in den Text eingedruckten Holzstichen. Braunschweig, Vieweg & Sohn. 1866. gr. 8. (IV, 766 S. mit 1 lithogr. Tafel u. 2 Tabellen in 4.) 2⅔ Thlr.

Nicklès, J., Recherches de chimie appliquée. [Faits nouveaux concernant les corps gras les matières sucrées, la séparation du plomb et du bismuth, etc.] Nancy, impr. Ve Raybois. 1866. gr. 8. (24 S.)

Extrait des Mémoires de l'Académie de Stanislas. 1866.

Rüdorff, Fr., Anleitung zur chemischen Analyse für Anfänger, besonders für den Unterricht an Real- und Gewerbeschulen. Berlin, Guttentag. 1867. 8. (VI, 46 S.) ¼ Thlr.

Strecker, Adolph, *Praes.*, u. Friedrich **Dehn**, Beitrag zur Kenntniss der Sulfinverbindungen. Inaugural-Dissertation. Tübingen, 1865. Druck von H. Laupp. gr. 8. (30 S.)

———— u. Carl **Merz**, Ueber das Verhalten des Alloxans zu Asparagin, Malamid, Caffeïn, Chlorbarium und Ammoniak. Inaugural-Dissertation. Tübingen, Druck von H. Laupp. 1866. gr. 8. (29 S.)

———— u. Otto **Veiel**, Ueber die Verwandlung der fetten Säuren in die Alkohole der parallelstehenden Reihe. Inaugural-Dissertation. Tübingen, 1866. Druck von H. Laupp. gr. 8. (15 S.)

Tomlinson, Charles, Cyclopædia of useful arts, mechanical and chemical manufactures, mining and engineering. Vol. III. Appendix. London: Virtue. 1866. Roy. 8. (730 S.) 1 £ 2 sh. 6 d.

Walker, V., Manipulations électrotypiques ou traité de galvanoplastie contenant la description des procédés les plus faciles pour dorer, argenter, graver sur cuivre et sur acier, reproduire les médailles, etc., au moyen du galganisme. — Traduit de l'anglais sur la 18e édition, par J. Fau. 7e édition, considérablement augmentée et accompagnée de figures intercalées dans le texte. Paris, J. B. Baillière & fils; Méquignon-Marvis. 1866. 18. (XII, 184 S.) 2 fr.

Ward, T., Outline facts of chemistry, with exercices; intended chiefly for pupils in Government science classes. Parts I. and II. Manchester: Heywood. 1866. 8. (188 S.) (London: Simpkin, Marshall & Co.) 2 sh. 6 d.

Weinberger, Clément, et Louis **Lafourcade**, Notice sur la fabrication en grand de l'alcool avec le marc de raisin. Avec planche. Aux, impr. F. A. Cocharaux. 1866. gr. 8. (36 S.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrganges ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 66. Neue Folge. 11. Jahrg. 5. December 1866.

Inhalt. Ueber die Oxydationsproducte des Cumols, von Dr. H. Georg Hirzel. — Notizen.

Ueber die Oxydationsproducte des Cumols,

von Dr. H. Georg Hirzel.

Es giebt bekanntlich mehrere Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung des Cumols aus Steinkohlentheeröl, welche bis jetzt als isomer mit letzterem betrachtet werden. Dahin gehören das Cumol aus Cuminsäure, das Mesitylen, das Aethyl-Benzyl, ein Kohlenwasserstoff von 142° Siedepunkt, bei der Destillation der Nelkensäure mit Baryt erhalten,* und endlich das Cumol aus Phoron.

Das Cumol aus Cuminsäure wurde noch bis vor kurzer Zeit als identisch mit dem Cumol aus Steinkohlentheeröl gehalten. Es rührte diese Ansicht daher, dass man früher allgemein glaubte, dass der bei 140° siedende Antheil des Steinkohlentheers aus Cumol bestehe. Nachdem Beilstein (*Centralbl. 1865. S. 100*) den bei 140° siedenden Kohlenwasserstoff des Steinkohlentheeröls als Xylol nachgewiesen hatte, war vorauszusehen, dass das nächst höhere Glied nicht als Cymol, sondern als das eigentliche Cumol zu betrachten sei. Schon Cahours hatte für den bei 168° siedenden Kohlenwasserstoff des Holztheers die Zusammensetzung des Cumols gefunden, und in der allerneuesten Zeit haben Beilstein und Kögler dieselbe Beobachtung am gleichsiedenden Antheile des Steinkohlentheers gemacht. Damit war denn auch zugleich der Beweis geliefert, dass das Cumol aus Cuminsäure und das Cumol aus Steinkohlentheeröl total

* *Jahresbericht für Chemie 1865, 634* und eine widersprechende Beobachtung von Calvi *Ann. d. Chem. u. Pharm. 99. 242.*

verschieden von einander sind. Vielleicht erweist sich aber letzteres als identisch mit dem Cumol aus Phoron, wie es überhaupt nicht unwahrscheinlich ist, dass spätere genauere Untersuchungen die Identität noch mehrerer der genannten Kohlenwasserstoffe feststellen werden.

Schon häufig sind die bei der Oxydation des Cumols entstehenden Producte Gegenstand von Untersuchungen gewesen; meistens aber hatte man es mit Cumol aus Cuminsäure zu thun. Schon GERHARD und CAHOURS (*Centralbl. 1841. S. 230*) fanden bei ihren Untersuchungen über Cumol aus Cuminsäure, dass dasselbe sich „durch anhaltendes Kochen mit ganz concentrirter Salpetersäure in eine eigenthümliche krystallinische Säure verwandelt, die sich leicht in Aetzkali löst und daraus durch stärkere Säuren wieder gefällt wird." Wahrscheinlich ist diese nicht weiter untersuchte Säure ein Gemenge von Benzoësäure und Nitrobenzoësäure gewesen, welches auch ABEL (*Centralbl. 1848. S. 182*) im Jahre 1847 durch Destillation desselben Cumols mit ganz concentr. Salpetersäure erhielt. HOFMANN (*Ann. Chem. Ph. Bd. 97. S. 207*) zeigte, dass das Cumol aus Cuminsäure bei anhaltendem Kochen mit einem Gemenge von doppelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure vollständig in Benzoësäure verwandelt wird, sich also unter diesen Verhältnissen wie bei der Behandlung mit Salpetersäure verhält. Ein dem Cumol aus Cuminsäure ganz analoges Verhalten zeigt das Cumol aus Phoron, welches bei der Oxydation mit Salpetersäure nach FITTIG (*Centralbl. 1860. S. 127*) ebenfalls ein Gemenge von Benzoësäure und Nitrobenzoësäure liefert.

Während bei der Oxydation aller übrigen Isomeren des Cumols aromatische Säuren entstehen, so zeigt das in seinem ganzen sonstigen Verhalten zur Gruppe der aromatischen Verbindungen gehörende Mesitylen (*Centralbl. 1866. S. 255*) in dieser Beziehung eine sehr merkwürdige und auffallende Ausnahme. Das Mesitylen verwandelt sich, wie FITTIG gezeigt hat, wenn es mit einem Gemenge von doppeltchromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure längere Zeit gekocht wird, vollständig in Essigsäure. Man ersieht aus dieser Umwandlung, dass das Mesitylen, wenn man sich so ausdrücken darf, seinen Ursprung aus der Fettsäurereihe nicht verläugnen kann. Die Atome müssen daher in ihm offenbar in einer ganz anderen Weise gelagert sein, als im Cumol aus Steinkohlentheeröl.

In neuerer Zeit ist es GLINZER und FITTIG (*Centralbl. 1866. S. 89*) gelungen, auf synthetischem Wege, durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Bromtoluol und Bromäthyl einen als Methyl-Aethyl-Benzol bezeichneten Kohlenwasserstoff darzustellen, welcher seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften nach gleichfalls als isomer mit dem Cumol aus Steinkohlentheeröl betrachtet werden muss. Lässt man Chromsäure längere Zeit auf dieses Methyl-Aethyl-Benzol einwirken, so erhält man als Endproduct der Oxydation Terephtalsäure. Als jedoch GLINZER und FITTIG einmal die Oxydation des Methyl-Aethyl-Benzols nur kurze Zeit und bei gelinder Hitze vornahmen, entstand eine Säure, welche in ihren Eigenschaften mit der

Terephtalsäure übereinstimmte und sich von ihr nur durch den Mehrgehalt von CH_2 unterschied. Diese Säure, $C_9H_8O_4$, welche demnach mit der von HOFMANN (*Ann. Chem. Ph. Bd. 97. S. 197*) beim Kochen von Cuminsäure mit Kalium-Bichromat und Schwefelsäure erhaltenen Isolinsäure entweder isomer, oder auch identisch sein könnte, tritt wahrscheinlich nur als Zwischenglied auf, während die Terephtalsäure, $C_8H_6O_4$, als das eigentliche Endproduct der Oxydation betrachtet werden muss.

Durch Arbeiten von LAURENT angeregt, haben WARREN DE LA RUE und HUGO MÜLLER (*Centralbl, 1862. S. 399*) zuerst eine Mittheilung über die Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf gereinigtes Steinkohlentheeröl (Toluol, Xylol und Pseudocumol) gemacht. Nach ihnen beschäftigte sich RÖSSLER (*Centralbl. 1865. S. 102*) eingehender mit den bei der Oxydation des Cumols entstehenden Producten. Wie sich jedoch später herausgestellt hat, bestand das von RÖSSLER verwendete Cumol zum grösseren Theile aus Xylol. Es konnten daher seine Arbeiten nur ein relativ richtiges Resultat ergeben. Als Oxydationsproduct des Cumols (beim Kochen mit doppelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure) erhielt RÖSSLER Terephtalsäure, vollkommen übereinstimmend mit den vor kurzer Zeit von BEILSTEIN und YSSEL DE SCHEPPER für das Xylol gemachten Beobachtungen.

Endlich muss hier noch einer Untersuchung gedacht werden, welche vor noch nicht langer Zeit von KÖGLER (*Inaugural-Dissert. 1864*) über die Oxydationsproducte des Cumols veröffentlicht wurde. Das Resultat dieser Arbeit befindet sich in Uebereinstimmung mit einer später ausführlich zu entwickelnden Theorie KEKULÉ's, welche die bei der Oxydation des Homologen des Benzols sich bildenden Producte mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit im Voraus bestimmen lässt. Nach KÖGLER entstehen beim Kochen von Cumol mit einem Gemenge von doppelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure drei neue Säuren. Die eine von diesen Säuren, welche sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigen lässt und bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, wird von ihm für das in der aromatischen Säurereihe zwischen der Toluylsäure und Cuminsäure noch fehlende Glied, für Xylylsäure, gehalten. Was die beiden anderen Säuren betrifft, so gestattete die geringe Menge, die KÖGLER davon zu Gebote stand, noch keine eingehenderen Trennungsversuche. Doch deuteten die Analysen auf ein Gemenge von wahrscheinlich einer zwei- und einer dreibasischen Säure, zusammengesetzt nach den Formeln: $C_9H_8O_4$ und $C_9H_6O_6$.

Wenn der Verf. auch die von ihm gewonnenen Resultate, welche mit denen KÖGLER's im Widerspruch stehen, erst im weiteren Verlaufe dieser Arbeit darlegt, so weist er doch schon hier darauf hin, dass die von KÖGLER als Xylylsäure beschriebene, und auch vom Verf. wiederholt beobachtete flüssige Säure auf keinen Fall ein Oxydationsproduct des Cumols ist. Wahrscheinlich rührt dieselbe von der Oxydation eines fremden, im Steinkohlentheeröle vorkommenden Kohlenwasserstoffs her, über dessen Zusammensetzung und Natur man bis jetzt noch vollständig im Unklaren ist.

In nachfolgender Untersuchung hat sich der Verf. die Aufgabe gestellt, die Frage über die bei der Oxydation des Cumols entstehenden Producte zu entscheiden.

I.

Man kann., wie KEKULÉ (*Centralbl. 1865. S. 1118*) gezeigt hat, in allen aromatischen Verbindungen einen Kern von sechs Doppelatomen Kohlenstoff annehmen, welcher der Einwirkung selbst der kräftigsten Reagentien zu widerstehen vermag. In ihm sind die Kohlenstoffatome in der Weise mit einander verbunden, dass abwechselnd je eine Affinität des einen Atoms durch je eine des benachbarten Atoms, und je zwei des einen durch je zwei des anderen gesättigt werden. Macht man nun die weitere Annahme, dass auch die zwei Kohlenstoffatome, welche den Kern abschliessen, durch je eine Affinität unter einander verbunden sind, so entsteht eine Gruppe von sechs Doppelatomen Kohlenstoff, welche noch sechs nicht gesättigte Affinitäten enthält (Geschlossene Kette). Diese sechs Affinitäten des Kerns C_6 können aber durch sechs einatomige Elemente gesättigt sein, oder theilweise durch eine Affinität, die zwei-, drei- oder vieratomigen Elementen angehört. In letzterem Falle müssen aber die mehratomigen Elemente nothwendiger Weise andere Atome mit in die Verbindung einführen, und so eine oder mehrere Seitenketten erzeugen, welche sich ihrerseits durch Anlagerung anderer Atome noch verlängern können. Wenn man sich alle sechs Affinitäten des Kerns C_6 durch Wasserstoff gesättigt denkt, so entsteht das Benzol. In diesem können eine oder mehrere Verwandtschaftseinheiten des Kerns C_6 durch Kohlenstoff ersetzt werden. Jedes Kohlenstoffatom, welches sich aber an den Kern C_6 anlagert, bringt drei Atome Wasserstoff mit in die Verbindung. Die so entstehenden Substanzen können als Methylderivate des Benzols betrachtet werden. Es sind die schon seit lange aus dem Steinkohlentheeröle oder anderen Producten der trockenen Destillation abgeschiedenen Kohlenwasserstoffe: Toluol, Xylol und Cumol.

$C_6H_6 = C_6H_6$	Benzol	
$C_7H_8 = C_6H_5(CH_3)$	Methylbenzol	= Toluol
$C_8H_{10} = C_6H_4(CH_3)_2$	Dimethylbenzol	= Xylol
$C_9H_{12} = C_6H_3(CH_3)_3$	Trimethylbenzol	= Cumol.

Es ist TOLLENS und FITTIG (*Centralbl. 1865. S. 97*) gelungen, auf künstlichem Wege, durch Anlagerung des Radicals Methyl an die Radicale Phenyl $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}$ und Benzyl $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}$ Verbindungen darzustellen, welche sich als identisch mit den Homologen des Benzols erwiesen. Nach diesen Arbeiten unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass man die im Steinkohlentheeröle vorkommenden Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_{2n}H_{2n-6}$ als methylirte Benzole aufzufassen berechtigt ist.

Der Theorie KEKULÉ's nach ist nur ein Benzol und nur eine Modification des Methylbenzols möglich. Dagegen sind für die zwei folgenden Glieder (Xylol und Cumol) je drei isomere Modificationen

möglich, deren Verschiedenheit durch die relative Lage der Seitenketten veranlasst wird.

Eine andere Kategorie von Isomerien beruht auf der verschiedenen Stellung, in welcher die Kohlenstoffatome der an das Benzol angelagerten Radicale sich befinden. Es kann vorkommen, dass die Seitenkette (Methyl) sich verlängert, indem sich an das erste Kohlenstoffatom ein zweites, oder selbst mehrere anlagern. Hierher gehört z. B. das Cumol aus Cuminsäure, welches als Propylbenzol angesehen werden muss; es ist isomer mit Trimethylbenzol (Cumol aus Steinkohlentheeröl):

$C_9H_{12} = C_6H_5(C_3H_7)$ = Propylbenzol (Cumol aus Cuminsäure)
$C_9H_{12} = C_3H_3(CH_3)_3$ = Trimethylbenzol (Cumol aus Steinkohlentheer)

Es wurde bereits erwähnt, dass bei vielen Umwandlungen der aromatischen Substanzen vorzugsweise nur die Seitenketten Veränderung erleiden, während der Kern fast immer unangegriffen bleibt. Man kann im Allgemeinen sagen, dass die an den Kern C_6 als Seitenketten angelagerten Alkoholradicale (Methyl, Aethyl u. s. w.) bei hinlänglich energischer Oxydation in die Gruppe CO_2H (Carboxyl nach Bayer) übergehen. Die Oxydationsproducte enthalten also stets ebenso viel Seitenketten, wie die Körper, aus denen sie erzeugt werden. Das Benzol, in welchem keine Seitenkette vorhanden ist, widersteht nach Abel (*Ann. Ch. Ph. Bd. 63. S. 317*) aufs Kräftigste der Oxydation. Aus dem Methylbenzol (Toluol) (*Ebend. Bd. 97. S. 207*) und dem von Fittig synthetisch dargestellten Aethylbenzol (*Centralbl. 1865. S. 104*), die beide nur eine Seitenkette enthalten, entsteht bei der Oxydation Benzoësäure, in welcher die Seitenkette CO_2H ebenfalls nur einmal vorhanden ist. Da das Cumol aus Cuminsäure ebenfalls Benzoësäure liefert, so kann geschlossen werden, dass es nur eine Seitenkette enthält, es ist demnach, wie schon erwähnt, als Propylbenzol zu betrachten.

Methyl-Benzol C_6H_5, CH_3 giebt Benzoësäure C_6H_5, CO_2H
Aethyl-Benzol C_6H_5, C_2H_5 - - -
Propyl-Benzol C_6H_5, C_3H_7 - - .

Das Dimethylbenzol (Xylol), in welchem die Seitenkette CH_3 zweimal vorhanden ist, erzeugt bei Oxydation Terephtalsäure, welche ebenfalls die Seitenkette CO_2H zweimal enthält. Auch das von Glinzer (*Inaugural-Dissert. 1864*) synthetisch dargestellte Aethyl-Methyl-Benzol liefert Terephtalsäure. Vielleicht bildet sich bei der Oxydation von Trimethylbenzol eine dreibasische Säure, welche dreimal die Seitenkette CO_2H enthält.

Wenn eine etwas gemässigtere Reaction stattfindet, so gelingt es bei denjenigen Abkömmlingen des Benzols, welche zwei oder mehr Alkoholradicale enthalten, die Oxydation bei Bildung von Zwischengliedern einzuhalten. Es wird nämlich zuerst nur ein Alkoholradical oxydirt, während das andere unverändert bleibt. So entsteht aus Dimethylbenzol (Xylol) nach Beilstein und Yssel de Scheppeb

zunächst Toluylsäure, welche dann bei stärkerer Oxydation in Terephtalsäure umgewandelt wird, denn auf die Homologen der Benzoësäure ist dasselbe Gesetz der Oxydation anwendbar.

Die Länge der Seitenkette scheint bei diesen Oxydationen von keinem Einflusse zu sein, denn bei allen bis jetzt bekannten Oxydationen wenigstens wird dieselbe, wenn sie mehr als ein Atom Kohlenstoff enthält, so weit zerstört, dass nur ein Kohlenstoffatom als CO_2H zurückbleibt, z. B.

Cumol (Propylbenzol)	$C_6H_6(C_3H_7)$	Benzoësäure C_6H_5,CO_2H
Aethylbenzol	$C_6H_5(C_4H_5)$	„ „

Es wäre indessen nicht unmöglich, dass bei sehr gemässigter Reaction eine aus mehreren Kohlenstoffatomen gebildete Seitenkette nur verhältnissmässig wenig und ohne Zerstörung oxydirt werden könnte.

So gelingt es vielleicht z. B. aus dem Aethylbenzol eine mit der Toluylsäure isomere Säure darzustellen. Man könnte sich dann diesen Vorgang durch folgende Gleichung erklären:

$$C_6H_5(CH_2,CH_3) + O_3 = \underset{\substack{\alpha\text{-Toluylsäure}\\ \text{oder Phenylessigsäure.}}}{C_6H_5(CH_2,CO_2H)} + H_2O$$

Die Formel des Aethylbenzols C_6H_5,C_2H_5 lässt sich auch C_6H_5,CH_2CH_3 schreiben, da nach SCHORLEMMER (*Ann. Chem. Ph. Bd. 129. S. 243)* das Aethyl als methylirtes Methyl betrachtet werden kann.

Vielleicht widersetzt sich indessen solchen Oxydationen die leichte Zerstörbarkeit solcher sauerstoffhaltigen Seitenketten. Man weiss in der That, dass die α-Toluylsäure NOAD's, die als identisch mit der eben erwähnten Phenylessigsäure angesehen werden muss, bei der Oxydation mit Leichtigkeit Benzoësäure liefert.

$$\underset{\text{Phenylessigsäure}}{C_6H_5(CH_2,CO_2H)} + O_3 = \underset{\text{Benzoësäure.}}{C_6H_5(CO_2H)} + CO_2 + H_2O$$

Auch bei der Oxydation des Propylbenzols (Cumol aus Cuminsäure) bildet sich möglicher Weise zunächst eine einbasische Säure, die sich dann bei weiterer Einwirkung des Oxydationsmittels in Wasser, Kohlensäure und Benzoësäure zersetzt:

$$C_6H_5(CH_2,CH_2,CH_3) + O_3 = C_6H_5(CH_2,CH_2,CO_2H) + H_2O$$
$$C_6H_5(CH_2,CH_2,CO_2H) + O_3 = C_6H_5(CO_2H) + C_2O_4 + H_2O$$

Aethyl-Methyl-Benzol könnte bei allmäliger Oxydation vielleicht eine ein-, zwei- und dreibasische Säure liefern, welche den entsprechenden Säuren des Trimethylbenzols isomer sein müssen. Und in der That haben Versuche von GLINZER (*Inaugural-Dissert. 1864*) gezeigt, dass bei gelinder Oxydation von Aethyl-Methyl-Benzol zunächst eine zweibasische Säure von der erwarteten theoretischen Zusammensetzung entsteht. Wenn man jedoch diese zweibasische Säure weiter zu oxydiren versucht, wird das in ihr enthaltene Aethyl zerrissen, in ähnlicher Weise, wie wir dies beim Aethyl- und Propylbenzol gesehen haben, und es entsteht unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure und

Wasser Terephtalsäure. Auch die einbasische Säure des Aethyl-Methyl-Benzols konnte von Glinzer nicht erhalten werden, vermuthlich weil sie sich sofort höher oxydirt. Die folgenden Gleichungen dürften den eben erwähnten Vorgang versinnlichen:

I. $C_6H_4[CH_3(CH_2CH_3)] + O_3 = C_6H_4[CO_2H(CH_2CH_3)] + H_2O$

II. $C_6H_4[CO_2H(CH_2CH_3)] + O_3 = C_6H_4[CO_2HCH_2CO_2H)] + H_2$

III. $C_6H_4[CO_2H(CH_2CO_2H] + O_3 = C_6H_4[CO_2HCO_2H] + C_2O_4 + H_2O.$

Es ist Kekulé (*Ann. Chem. Ph. Bd. 137. S. 138*) geglückt, in einer eleganten und sinnreichen Weise diese Verhältnisse durch sogen. graphische Formeln zur Anschauung zu bringen. Dieselben erleichtern wesentlich das Verständniss dieser Theorie, welche in verhältnissmässig einfacher Weise Rechenschaft giebt von den Metamorphosen der aromatischen Verbindungen und von den zahlreichen Isomerien, durch welche gerade diese Körpergruppe sich auszeichnet. Man kann nicht leugnen, dass diese Theorie eine gewisse Wahrscheinlichkeit für sich hatte, nachdem bei der Oxydation des Benzols, Toluols und Xylols ein mit ihr übereinstimmendes Verhalten beobachtet war. Es schien von Interesse, sie in dieser Beziehung auch an dem letzten bekannten Gliede der dem Benzol wirklich homologen Kohlenwasserstoffe zu bestätigen. Wenn die Oxydation des Cumols übereinstimmend mit der Theorie verlief, so mussten drei neue Säuren erhalten werden, von welchen die eine mit Benzoësäure, die andere mit Terephtalsäure homolog ist, während die dritte einer neuen Gruppe von aromatischen Säuren, den aromatischen Tricarbonsäuren, zugehört. Es liesse sich dann das erwähnte Oxydationsgesetz übersichtlich in der folgenden Tabelle ausdrücken:

Kohlenwasserstoffe	Säuren		
	Monocarbonsäuren (einbasisch)	Dicarbonsäuren (zweibasisch)	Tricarbonsäuren (dreibasisch)
C_6H_6 Benzol	—	—	—
C_6H_5,CH_3 Methylbenzol	C_6H_5,CO_2H Benzoësäure	—	—
$C_6H_4\{CH_3\ CH_3$ Dimethylbenzol	$C_6H_4\{CH_3\ CO_2H$ Toluylsäure	$C_6H_4\{CO_2H\ CO_2H$ Terephtalsäure	—
$C_6H_3\{CH_3\ CH_3\ CH_3$ Trimethylbenzol	$C_6H_3\{CH_3\ CH_3\ CO_2H$ Xylylsäure	$C_6H_3\{CH_3\ CO_2H\ CO_2H$ unbekannt	$C_6H_3\{CO_2H\ CO_2H\ CO_2H$ unbekannt

zunächst Toluylsäure, welche dann bei stärkerer C… auf-
rephtalsäure umgewandelt wird, denn auf die Hom… …ehge-
säure ist dasselbe Gesetz der Oxydation anwendb… Stelle
Die Länge der Seitenkette scheint bei d… …uffallen-
keinem Einflusse zu sein, denn bei allen bis … …tige Re-
nen wenigstens wird dieselbe, wenn sie me… …dung der
enthält, so weit zerstört, dass nur ein … Methyl im
rückbleibt, z. B. …ssten Hart-

Cumol (Propylbenzol) $C_6H_6(C$ … …ette angela-
Aethylbenzol $C_6H_5($ … …e genügende
… …yl im Cumol mit

Es wäre indessen nicht u…
action eine aus mehreren Ke… …ols in analoger Weise wie
verhältnissmässig wenig un… … Anwendung eines schwäche-
So gelingt es vielle… …) eine einbasische Säure, $C_9H_{10}O_2$,
Toluylsäure isomere Sä… …n Xylylsäure bezeichnet, um daran zu
Vorgang durch folger… …ol in derselben Beziehung steht, wie die
und Benzoësäure zum Toluol. Wenn man diese
$C_6H_5(CH$ … …ung kräftigerer Oxydationsmittel (Chromsäure) aus-
… das zweite Methyl im Cumol angegriffen und es bildet
… …basische, homolog der Therephtalsäure zusammenge-
Die Fo… $C_9H_8O_4$. Es dürfte passend sein, diese Säure als Isolin-
C_6H_5,CH_2C… …insolubilis, unlöslich) zu bezeichnen, nachdem sich die Nicht-
S. 243) d… …von HOFMANN's Insolinsäure herausgestellt hat.
Vi… …Der bei der Oxydation des Cumols stattfindende Process lässt sich
Zerst… …durch die folgenden beiden Gleichungen ausdrücken:
der …
er… I. $C_9H_{12} + O_3 = C_9H_{10}O_2 + H_2O$ (Xylylsäure)
n… II. $C_9H_{10}O_2 + O_3 = C_9H_8O_4 + H_2O$ (Insolinsäure).

Dieser directe Uebergang einer einbasischen Säure in eine zweibasische ist übrigens keine vereinzelte Thatsache. Wir erinnern hier nur an die Beobachtung DESSAIGNE's, dass Buttersäure bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure in Bernsteinsäure übergeht. Der Vorgang lässt sich durch eine vollkommen analoge Formel ausdrücken wie oben:

$$\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CO_2H \end{matrix}\right. + O_3 = \left\{\begin{matrix} CO_2H \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CO_2H \end{matrix}\right. + H_2O$$

Buttersäure Bernsteinsäure.

Es ist KEKULÉ in neuester Zeit gelungen, eine elegante Methode aufzufinden, nach welcher die Darstellung der Xylylsäure auf synthetischem Wege ermöglicht wird. Man stellt nämlich Bromxylol dar und lässt auf dieses gleichzeitig Natrium und Kohlensäure einwirken. Aus der wässrigen Lösung des Productes fällt Salzsäure direct weisse, aus feinen Nadeln bestehende Xylylsäure, die man durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten kann. Obgleich die Reaction etwa durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:

$$C_8H_9Br + Na_2 + CO_2 = C_8H_9NaCO_2 + NaBr$$

so scheint doch anwesendes Wasser die Bildung der Xylylsäure sehr zu erleichtern.

Der Theorie nach müssen vier isomere Säuren von der Formel $C_9H_{10}O_2$ existiren:

$C_9H_{10}O_2 = C_6H_3(CH_3)_2CO_2H$ = Dimethylphenylameisensäure (Xylylsäure).

„ $= C_6H_4(C_2H_5)CO_2H$ = Aethylphenylameisensäure (unbekannt).

„ $= C_6H_4(CH_3)CH_2CO_2H$ = Methylphenylessigsäure (unbekannt).

„ $= C_6H_5(C_2H_5)CO_2H$ = Phenylpropionsäure. (Homotoluylsäure) (Cumoylsäure, Hydrozimmtsäure).

Offenbar sind die von KEKULÉ synthetisch dargestellte und bei der Oxydation von Cumol aus Steinkohlentheeröl sich bildende Xylylsäure mit einander identisch. Die beobachtete Differenz im Schmelzpunkte beider Säuren rührt wohl nur von einer Verunreinigung her, von welcher KEKULÉ die von ihm dargestellte Xylylsäure nicht vollkommen zu befreien vermochte (KEKULÉ's Xylylsäure schmilzt bei 122°, Xylylsäure aus Steinkohlentheeröl schmilzt bei 103°). Sobald ihm aber dies gelungen sein wird, werden sich gewiss auch diese abweichenden Angaben in Betreff des Schmelzpunktes der Säure berichtigen lassen.

Es repräsentirt diese Säure die erste Modification; es ist Dimethylphenylameisensäure; sie ist mit der Toluylsäure und mit der Benzoësäure in demselben Sinne homolog wie das Xylol mit Toluol und Benzol.

Die vierte der oben angeführten Modificationen, die Phenylpropionsäure, ist gleichfalls bereits bekannt. Man erhält sie nach SCHMIDT (*Ann. Chem. Pharm. Bd. 127. S. 319*) durch directe Addition von Brom zu Zimmtsäure und Reduction der gebromten Zimmtsäure durch Natriumamalgam. Der hierbei stattfindende Vorgang lässt sich durch die folgenden beiden Gleichungen ausdrücken:

I. $C_9H_8O_2 + Br_2 = C_9H_8Br_2O_2$

II. $C_9H_8Br_2O_2 + 2Na + 2H + C_9H_{10}O_2 + 2NaBr.$

Gleichzeitig mit SCHMIDT fanden ERLENMEYER u. ALEXEJEFF (*Zeitschr. f. Chem. 1863. S. 307, 1862. S. 171, 1864. S. 557*), dass dieselbe Modification der Xylylsäure auch durch directe Anlagerung von 2 At. Wasserstoff bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Zimmtsäure entstehe. Die von SCHMIDT für diese Säure gewählte Bezeichnung Cumoylsäure schien ihnen nicht besonders glücklich gewählt, da wir ja schon in der Cuminsäure die Säure besitzen, welcher der Kohlenwasserstoff Cumol in derselben Weise entspricht wie der Benzoësäure das Benzol, der Toluylsäure das Toluol. Der hier in Betracht kommende Kohlenwasserstoff ist das Xylol. SCHMIDT hätte seine Säure, von welcher er die richtige Vermuthung aussprach, dass sie entweder das noch fehlende, zwischen

der Toluylsäure und Cuminsäure gelegene Glied der Benzoësäure selbst oder eine mit dieser Säure isomere Säure sei, richtiger Xylylsäure nennen sollen. Da man jedoch zur Zeit der Entdeckung dieser Säure über ihre Natur noch sehr im Unklaren war, so zogen es ERLENMEYER und ALEXEJEFF vor, ihr den mehr unbestimmteren Namen Homotoluylsäure beizulegen, welchen sie nun wohl auch in Zukunft behalten wird.

Wie dem Verf. mündlich mitgetheilt wurde, ist es vor wenigen Wochen VOLLRATH im Göttinger Laboratorium gelungen, durch Zersetzung von Cyantolyl mittelst Natronlauge, auch die dritte der oben erwähnten Modificationen, die Methylphenylessigsäure, Methyl-Toluylsäure, darzustellen.

Endlich ist KEKULÉ im Augenblick damit beschäftigt, aus dem synthetisch dargestellten Aethylbenzol die Aethylphenylessigsäure zu erhalten, so dass man wohl ohne Zweifel schon jetzt berechtigt ist, die Existenz der vier isomeren Modificationen der Xylylsäure als erwiesen anzunehmen.

In ihren äusseren Eigenschaften gleicht die Insolinsäure einer Säure, welche nach mündlichen Mittheilungen FITTIG bei der Oxydation von Aethyl-Xylol erhalten hat. Man ist im Augenblick mit der näheren Untersuchung dieser Säure beschäftigt und es ist kein Zweifel, dass sich dieselbe als identisch mit Insolinsäure erweisen wird.

Was die von GLINZER (am angef. O.) bei der Oxydation von Aethylxylol beobachtete Säure $C_9H_8O_4$ anbetrifft, so muss diese als isomer mit Insolinsäure betrachtet werden.

HOFMANN's Insolinsäure (*Ann. Ch. Ph. Bd. 97. S. 107*), welche die nämliche Zusammensetzung wie die vom Verf. dargestellte Insolinsäure besitzt, soll nach HUGO MÜLLER und WARREN DE LA RUE (*Ann. Ch. Ph. Bd. 121. S. 88*), welche ebenso wie HOFMANN Cuminsäure mit Chromsäure behandelten, gar nicht existiren, sondern mit Terephtalsäure identisch sein. Es wird diese Annahme dadurch um so wahrscheinlicher, als auch noch neuerdings die von SCHWANERT (*Ann. Chem. Ph. Bd. 132. S. 264*) für Insolinsäure gehaltene Säure, welche beim Kochen von Thymianöl mit Salpetersäure entstehen sollte, nach des Verf.s eigenen Versuchen sich ebenfalls nur als eine mit Toluylsäure verunreinigte Terephthalsäure herausgestellt hat.

II.

Es wurde schon erwähnt, dass sich im Steinkohlentheeröle ein Kohlenwasserstoff findet, dessen Zusaammensetzung und Natur man bis jetzt noch nicht aufzuklären vermocht hat. Der Siedepunkt dieses Kohlenwasserstoffs liegt nur wenige Grade über dem des Cumols, so dass es nur schwer gelingt, beide durch fractionirte Destillation vollständig von einander zu trennen. Um aus Steinkohlentheeröl mit Sicherheit chemisch reines Cumol zu erhalten, muss man dasselbe nach wiederholter fractionirter Destillation noch einer besonderen Reinigungsmethode unterwerfen. Man behandelt es zu dem Ende mit rauchender, oder besser mit einem Gemenge von rauchender und englischer Schwe-

felsäure. Das Cumol löst sich in der Schwefelsäure unter Bildung von Cumolschwefelsäure auf, während der ihm beigemengte fremde Kohlenwasserstoff unangegriffen zurückbleibt und durch einen Scheidetrichter von der Cumolschwefelsäure getrennt wird. Letztere lässt man in Wasser fliessen, neutralisirt mit kohlensaurem Barium und gewinnt durch Eindampfen der Lösung cumolschwefelsaures Barium. Dieses Salz, nach ein- oder zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser vollkommen rein erhalten, spaltet sich bei der Destillation aus dem Oelbade in schwefelsauren Baryt und überdestillirendes chemisch reines Cumol.

Nach vielfachen Versuchen hat der Verf. sich davon überzeugt, dass dieser Reinigungsmethode der Vorzug zu geben ist; sie liefert chemisch-reines Cumol und ist nicht mit so beträchtlichem Verluste verbunden wie die von Kögler und Beilstein (*Ann. Chem. Pharm. Bd. 137. S. 320*) vorgeschlagene Methode, nach welcher man direct die freie Cumolschwefelsäure der trocknen Destillation unterwerfen soll.

Vor wenigen Monaten wurde von Fritzsche (*Zeitschr. f. Chem. 1866. S. 200*) eine sehr interessante Beobachtung gemacht, aus welcher sich vielleicht ein bequemes und einfaches Verfahren ergeben wird, das Cumol von dem ihm beigemengten fremden Kohlenwasserstoffe zu befreien. Wenn man nämlich in Cumol, welches mit diesem Kohlenwasserstoffe verunreinigt ist, bei Siedehitze überschüssige Pikrinsäure auflöst, so scheidet sich nach dem vollständigen Erkalten der Lösung eine reichliche Krystallisation von gelben nadelförmigen monoklinoëdrischen Krystallen ab. Offenbar bestehen diese Nadeln aus einer Verbindung von Pikrinsäure mit einem noch nicht näher untersuchten Körper, welchen man durch Destillation mit Wasser und wenig Ammoniak als ein in Wasser untersinkendes Oel von naphtalinähnlichem Geruche abscheiden kann, in welchem man jedoch die Gegenwart von Naphtalin nicht nachzuweisen vermocht hat. Das Cumol vermag sich mit der Pikrinsäure nicht zu verbinden und kann aus der von den Krystallen abfiltrirten Lösung ebenfalls durch Destillation mit Ammoniak und Wasser chemisch rein abgeschieden werden.

Wie aus den erwähnten Arbeiten von Kögler und Rössler genugsam hervorgeht, ist es von ungemeiner Wichtigkeit, gerade bei Oxydationsversuchen chemisch-reines Material anzuwenden. Man wird im anderen Falle nur zu leicht auf falsche Resultate geführt, und erschien es daher als unerlässliche Bedingung, Versuche zu einer exacten Feststellung der bei der Oxydation des Cumols sich bildenden Producte nur mit Cumol vorzunehmen, von welchem der Verf. die Gewissheit hatte, dass es chemisch rein war.

Darstellung der Xylylsäure. — Das Verfahren, nach welchem man sich in kürzester Zeit die reichste Ausbeute von Xylylsäure verschaffen kann, besteht in Folgendem:

In einen möglichst grossen Kolben giesst man Salpetersäure, welche mit dem vierfachen oder auch blos zweifachen Volumen Wasser verdünnt ist, und darauf eine dünne Schicht reines Cumol. Der Kolben, welcher nur zur Hälfte angefüllt sein darf, wird mit einem sehr weiten Kühlrohre verbunden und dann auf eine eiserne flache Schale oder

Pfanne gesetzt, deren Boden mit Sand oder Eisenfeilspänen bedeckt ist. Man erhitzt nun so weit, dass die Flüssigkeit möglichst heiss wird, ohne ins Kochen zu kommen. Dadurch geht die Oxydation fast eben so schnell vor sich, ohne dass man das lästige Stossen zu befürchten hätte. Nach zwei- bis dreitägigem Erhitzen hat sich eine beträchtliche Menge Xylylsäure gebildet, welche in dem unangegriffenen Cumol gelöst bleibt und mit diesem mittels eines Hebers von der Salpetersäure getrennt wird. Durch Zusatz von etwas concentrirter Salpetersäure bringt man letztere wieder auf die frühere Stärke, giesst eine neue Lage reines Cumol darauf und erhitzt wie früher. Das abgehobene Cumol wird alsdann zu wiederholten Malen mit concentrirtem Ammoniak geschüttelt, wodurch die Xylylsäure in Lösung geht, während das unangegriffene Cumol zurückbleibt. Aus der erhaltenen ammoniakalischen Lösung fällt man alsdann die Xylylsäure durch Salzsäure. Nach dem Trocknen wird sie behufs ihrer weiteren Reinigung mit Zinn und Salzsäure behandelt, um etwa beigemengte Nitrosäure vollständig zu zerstören. Man kocht darauf die reducirte und durch Waschen mit kaltem Wasser vom Chlorzinn befreite Xylylsäure längere Zeit mit Sodalösung, welche nach dem Filtriren auf ein kleines Volumen eingedampft wird. Die eingemengte alkalische Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit Salzsäure übersättigt und dadurch die Xylylsäure in weissen Flocken niedergeschlagen. Eine der Reduction vorhergehende trockene Destillation hält der Verf. durchaus nicht für zweckmässig, indem dadurch die bei der Oxydation des Cumols mittels Salpetersäure gleichzeitig mit der Xylylsäure entstehende zweibasische Insolinsäure vollständig zersetzt wird (siehe unter III,). Man trennt die Xylylsäure von der zweibasischen Insolinsäure am vortheilhaftesten in der Weise, dass man das Säuregemenge aus einer geräumigen Retorte so lange mit Wasser destillirt, bis mit den Dämpfen des letzteren keine Xylylsäure mehr übergeht. Ein Theil der überdestillirten Xylylsäure scheidet sich im Destillate sofort in weissen glänzenden Krystallnadeln aus, während ein anderer Theil im Wasser gelöst bleibt und durch Neutralisation der wässrigen Lösung mit Soda, Eindampfen und Fällen mit Salzsäure erhalten werden kann. Aus der in der Retorte zurückbleibenden wässrigen Lösung kann man nach einem später ausführlicher zu beschreibenden, jedoch etwas umständlichen und complicirten Verfahren eine nicht unbedeutende Menge reiner Insolinsäure gewinnen.

Die von der rohen Xylylsäure abgehobene Salpetersäure enthält nach zwei- bis dreimaliger Oxydation eine keineswegs unbeträchtliche Menge Xylylsäure aufgelöst. Man gewinnt dieselbe entweder durch Neutralisation der Salpetersäure mit Soda, Eindampfen und Fällen mit Salzsäure oder indem man die Salpetersäure wiederholt mit Benzol schüttelt, welches die Xylylsäure auflöst, ohne gleichzeitig auf die Salpetersäure einzuwirken. Auf die eine oder andere Weise aus der Salpetersäure abgeschieden, muss die Xylylsäure noch einer Reinigung unterworfen werden, welche man genau auf die oben beschriebene Weise vornimmt.

Die Analyse der aus Wasser umkrystallisirten und über Schwefelsäure getrockneten Xylylsäure ergab die Formel $C_9H_{10}O_2$:

	Berechnet:	Gefunden:
C	72,00	72,12
H	6,66	6,96

Die Xylylsäure krystallisirt aus Wasser in vollkommen weissen, stark glänzenden nadelförmigen Krystallen. Wenn man ihre heissen Salzlösungen mit einer stärkeren Säure versetzt, so wird sie als ein farb- und geruchloses Oel abgeschieden, welches erst beim vollständigen Erkalten der Flüssigkeit zu krystallinischen Nadeln erstarrt. Unter dem Mikroskope betrachtet, erweist sich sowohl die aus Wasser krystallisirte als auch aus ihren Salzen abgeschiedene Xylylsäure als ein Haufwerk von kleinen glänzenden durch- und übereinander gelagerten Nadeln. Unter kochendem Wasser schmilzt die Xylylsäure zu einem Oele und lässt sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigen. In heissem Wasser, in Aether und in Alkohol ist sie ziemlich leicht löslich, während sie von kaltem Wasser nur sehwer gelöst wird. Der Schmelzpunkt der Xylylsäure wurde bei mehreren Bestimmungen (1. aus Wasser umkrystallisirte Xylylsäure; 2. aus xylylsaurem Kalke und xylylsaurem Baryt durch Salzsäure abgeschiedene Xylylsäure; 3. aus Xylylsäure-Aethyläther durch Kochen mit Kalihydrat erhaltene Xylylsäure) übereinstimmend zu 103° gefunden. Bei 273° lässt sich die Xylylsäure unzersetzt destilliren.

Wenn man die Schmelzpunkte der Homologen der Benzoësäure unter einander vergleicht, so scheint es, als ob eine einfache gesetzmässige Beziehung unter denselben nicht stattfände. So z. B. schmilzt die Toluolsäure nach Yssel de Schepper erst bei 177°, während der Schmelzpunkt der Xylylsäure, welche CH_2 mehr enthält als die Toluylsäure, schon bei 103° liegt und ein noch höheres Glied der aromatischen Säurereihe, die Cuminsäure, wieder mehrere Grade niedriger als die Benzoësäure schmilzt. Schon eher lässt sich eine Gesetzmässigkeit unter den Siedepunkten der aromatischen Säuren wahrnehmen, welche um so höher liegen, je mehr Kohlenstoff die Säure enthält, wenn man auch eine regelmässige Siedepunktdifferenz, wie z. B. zwischen den Siedepunkten der fetten Säuren, in der aromatischen Säurereihe bis jetzt noch nicht aufzufinden vermocht hat. Die folgende Zusammenstellung der Siedepunkte der bis jetzt bekannten Glieder dürfte wohl an dieser Stelle nicht ohne Interesse sein:

Benzoësäure	$C_7H_6O_2$	siedet bei	249°
Toluylsäure	$C_8H_8O_2$	„	264° (Cannizzaro)
Xylylsäure	$C_9H_{10}O_2$	„	273° (Hirzel)
Cuminsäure	$C_{10}H_{12}O_2$	„	über 250° (Cahours)
Homocuminsäure	$C_{11}H_{14}O_2$	„	

Xylylsaurer Kalk: $C_9H_9CaO_2 + 1^1/_2H_2O$. — Man erhält dieses Salz durch Uebersättigen einer wässrigen Lösung von Xylylsäure mit sehr dünner Kalkmilch, Ausfällen des überschüssigen Kalks durch Kohlensäure und Eindampfen der filtrirten Lösung auf ein kleines Vo-

lumen. Beim langsamen Erkalten seiner heissen sehr stark concentrirten Auflösung scheidet sich der xylylsaure Kalk in glänzenden sternförmig gruppirten Nadeln aus, welche man behufs ihrer Reinigung nochmals aus Wasser umkrystallisirt.

Xylylsaurer Baryt: $C_9H_9BaO_2 + 4H_2O$. — Es bildet sich dieses Salz auf gleiche Weise wie das Kalksalz beim Neutralisiren einer wässrigen Lösung von Xylylsäure mit Barytwasser. In heissem Wasser ist der xylylsaure Baryt ebenfalls sehr leicht löslich. Aus Wasser krystallisirt er in stark glänzenden farblosen Krystallblättern. Die Analyse wurde mit xylylsaurem Baryt vorgenommen, welcher behufs seiner Reinigung nochmals aus Wasser umkrystallisirt war.

Xylylsäure-Aethyläther. — Man stellt den Xylylsäure-Aethyläther auf die gewöhnliche Weise dar, indem man trockenes Salzsäuregas in die kalt gehaltene alkoholische Lösung der Xylylsäure einleitet, die Flüssigkeit auf dem Wasserbade einige Zeit gelinde erhitzt und sodann den Aether durch Wasser ausfällt. Wiederholt mit Sodalösung und darauf mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt, stellt der Xylylsäure-Aethyläther eine farblose, schwere, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit dar, welche in kaltem Wasser nur wenig löslich ist. Der Siedepunkt des Xylylsäure-Aetheräthyls wurde zu 233° gefunden.

Der über Chlorcalcium entwässerte und constant bei 233° siedende Aether wurde der Analyse unterworfen:

	Berechnet:	Gefunden:
C	74,15	74,34
H	7,87	7,81

(Der geringe Ueberschuss von Kohlenstoff rührt muthmaasslich daher, dass der Aether etwas freie Xylylsäure gelöst enthielt.) Aus dieser Analyse ergiebt sich für die Zusammensetzung des Xylylsäure-Aethyläthers die Formel: $\left.\begin{matrix} C_9H_6O_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}O$

Wenn man den Xylylsäure-Aethyläther längere Zeit mit sehr concentrirter Kalilauge kocht, so spaltet er sich in Alkohol und xylylsaures Kali nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_9H_9O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix} C_9H_9O \\ K \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\}O.$$

Einwirkung von Xylylsäure auf Phosphorsuperchlorid. — In einer kleinen Retorte wurden äquivalente Mengen Xylylsäure und Phosphorsuperchlorid mit einander vermischt. Es fand schon in der Kälte eine ziemliche heftige Einwirkung statt, wobei sich Dämpfe von Salzsäure und Phosphoroxychlorid entwickelten. Da eine verhältnissmässig nur geringe Menge Xylylsäure zum Chloriren angewendet war, so konnte bei der Destillation des Gemenges ein constanter Siedepunkt nicht beobachtet werden. Das Thermometer stieg jedoch nicht über 270°. Wenn man das Destillat mit concentrirtem Ammoniak behandelt, so scheidet sich ein halbflüssiger zäher Körper ab, welcher erst nach eini-

ger Zeit fest wird. In einer grossen Menge heissen Wassers löst sich derselbe auf und krystallisirt aus dieser Lösung beim Erkalten in weissen nadelförmigen Krystallen. Leider war die Menge des erhaltenen Körpers zu gering, als dass eine Analyse von demselben hätte gemacht werden können. Wahrscheinlich ist derselbe das Amid der Xylylsäure, zusammengesetzt nach der Formel: $N\left\{\begin{matrix}C_9H_9O\\H\\H\end{matrix}\right.$

Amidoxylylsäure. — Auch die Bildung der Amidoxylylsäure liess sich qualitativ in folgender Weise nachweisen:

Die bei der Reduction von roher Xylylsäure mittels Zinn und Salzsäure erhaltene Lösung von Nitroxylylsäure wird wiederholt mit sehr viel Wasser eingedampft, um sie von Salzsäure vollständig zu befreien. Wenn man alsdann in diese Lösung Schwefelwasserstoff einleitet, so wird einestheils das Zinn als Schwefelzinn niedergeschlagen, anderentheils findet gleichmässig die Bildung von Amidoxylylsäure statt. Man filtrirt das Schwefelzinn ab, dampft die Lösung zur Trockne ein und digerirt den Rückstand mit concentrirtem Ammoniak. Aus der erhaltenen ammoniakalischen Lösung scheidet sich nach dem Uebersättigen mit Essigsäure die Amidoxylylsäure nach einiger Zeit in kleinen Blättchen ab, die wahrscheinlich nach der folgenden Formel zusammengesetzt sind: $C_9H_8(NH_2)\left\{\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\right\}O$.

(Schluss folgt in No. 67.)

Notizen.

Becquerel, Ueber die Phosphorescenz des hexagonalen Schwefelzinks von Sidot. *(Compt. rend. T. 63. p. 142. Juillet 1866.)*

Blondlot, Ueber die Krystallisation des Phosphors. *(Ebend. S. 397. Août 1866.)*

Chevreul, Blaues Lakmuspapier zeigt nur dann mit Sicherheit Säuren an, wenn der rothe Lakmusfarbstoff an kohlensaures Kali gebunden ist. *(Ebend. p. 443. Septembre 1866.)*

Cloez, S., Ueber die Giftigkeit des Schwefelkohlenstoffs und dessen Anwendung zur Vertilgung von Ratten und schädlichen Thieren anderer Art. *(Ebend. p. 185. Juillet 1866.)*

Friedel, C., Messungen des künstlich dargestellten (hexagonalen) Schwefelzinks von Sidot. [Vergl. Sidot.] *(Ebend. T. 62. p. 1001. Avril 1866.)*

Gernez, Ueber Ueberschmelzung. *(Ebend. 217. Juillet 1866.)*

Janssen, Ueber das Spectrum des Wasserdampfes. *(Ebend. T. 63. p. 289. Juillet 1866.)*

Jullien, Ueber die „Capillar-Affinität" (spricht von der Härtung des Stahls). *(Ebend. p. 399—456. Août — Septbr. 1866.)*

Sidot, Ueber die Eigenschaften der hexagonalen Zinkblende. [Vergl. Becquerel, Friedel.] *(Ebend. p. 188. Juillet 1866.)*

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

ANZEIGER.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Tübingen. Im Verlage der H. **Laupp**'schen Buchhandlung ist soeben erschienen:

Handbuch der Pharmacognosie

des Pflanzen- und Thierreichs

nach dem neuesten Standpunkt bearbeitet

von Prof. Dr. **Henkel** in Tübingen.

Lex. 8. broch. 3 Thlr. 20 Ngr. — 6 Fl.

Originallose der 71.

Königlich sächs. Landeslotterie,

worin Hauptgewinne zu

150,000 Thlr., 100,000 Thlr., 80,000 Thlr., 50,000 Thlr., 40,000 Thlr., 30,000 Thlr., 20,000 Thlr., 15,000 Thlr., 12,000 Thlr., 10,000 Thlr., 8000 Thlr., 6000 Thlr., 5000 Thlr., 4000 Thlr., 3000 Thlr., 2000 Thlr., 1000 Thlr. u. s. w.

vorkommen, wie aus dem Spielplane und den Ziehungslisten, welche beide gratis geliefert werden, zu ersehen ist, empfiehlt unter Zusicherung strengster Discretion und prompter Auszahlung resp. Uebersendung der Gewinne

C. F. Schmidt in **Leipzig,**

Buchhändler und concessionirter Lotterie-Collecteur.

Preis der Lose pro Klasse: 1 Achtel 1 Thlr. $8^1/_2$ Ngr., 1 Viertel 2 Thlr. $16^1/_2$ Ngr., ein halbes 5 Thlr. 3 Ngr. und ein ganzes Los 10 Thlr. 6 Ngr.

Anzeige über Apothekeneinrichtungen.

Um den Herren Pharmaceuten der Zollvereinsstaaten, welche Apotheken neu einrichten oder schon bestehende renoviren wollen, den Bezug von hier aus (bis zum Anschluss) zu erleichtern, bin ich bereit, bei vollständigen Einrichtungen in Glas-, Porcellan- und Holzgefässen die Versteuerung selbst zu übernehmen, und zwar gegen Vergütung von 2 Ngr. = 10 Kr. ö. W. per Stück Glasgefäss; $2^1/_2$ Ngr. = $12^1/_2$ Kr. ö. W. per Stück Porcellanbüchse und $^1/_4$ Ngr. = $1^1/_2$ Kr. ö. W. per Stück Holzbüchse, der nebst frachtfreien Lieferung zu Wasser nach: Altona, Berlin, Dessau, Dresden, Hamburg, Harburg, Kiel, Lauenburg, Leipzig, Lübeck, Lüneburg, Magdeburg, Riesa, Schwerin, Stettin, Torgau, Wismar, Wittenberge.

Hiernach kann sich ein Jeder der P. P. Herren Apotheker eine sichere Berechnung machen und versichert sein, nicht nur eine durchaus gleichförmige und correcte Schrift auf allen Standgefässen zu finden, sondern man wird auch gegen andere Bezugsquellen bei Glas- wenigstens ein Drittheil, bei Porcellan- und Holzbüchsen ein Fünftheil an Anschaffungskosten ersparen.

Der Ruf, den das böhmische bleifreie Glas besitzt, und die bedeutende Erweiterung meines, von meinem Vater unter der Firma **Wenzel Batka** zuerst in's Leben gerufenen Apothekeneinrichtungsgeschäfte, gewähren mir die Beruhigung, in Bezug der Billigkeit, geschmackvollen Ausstattung, Solidität und Einfachheit, sowie der schnellen Ausführung jeder billigen Anforderung gerecht werden zu können. Vollständige Prospecte über Apothekeneinrichtungen und chemische Geräthschaften werden auf Verlangen gratis per Kreuzband versendet.

Franz Batka in **Prag, Böhmen.**

---

r von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 67. Neue Folge. 11. Jahrg. 8. December 1866.

Inhalt. Ueber die Oxydationsproducte des Cumols, von Dr. H. Georg Hirzel (Schluss.) — Ein Beitrag zur Theorie des Portland-Cäments, vom Prinzen zu Schönaich-Carolath. — Ueber die Fortschritte der Galvanoplastik, nach H. Bouilhet. — Ueber die übersättigten Lösungen, von Lecoq de Boisbaudran. — Ueber die Entstehung von Ozon, von G. Planté. — Ueber die Reduction aromatischer Verbindungen mittels Zinkstaub, von Baeyer.

Ueber die Oxydationsproducte des Cumols,

von Dr. H. Georg Hirzel.

(Schluss.)

III.

Darstellung der Insolinsäure. — Man vermischt zur Darstellung von Insolinsäure in einem geräumigen Kolben einige Gramm reine Xylylsäure mit einem Gemenge von saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure. Als das zweckmässigste Mischungsverhältniss hat sich das folgende ergeben: 78 Grm. saures chromsaures Kali, 108 Grm. mit ihrem doppelten Volumen Wasser verdünnte Schwefelsäure und 10 Grm. Xylylsäure. Die Einwirkung von Xylylsäure auf das Gemenge von Kaliumbichromat und Schwefelsäure ist eine ungemein heftige, so dass beim Vermischen des Gemenges mit grösseren Mengen Xylylsäure und ganz gelindem Erhitzen die Flüssigkeit unter starker Erhitzung in ein lebhaftes Aufwallen gerathen kann. Es kann daher nicht genug angerathen werden, die Xylylsäure nur in sehr kleinen Mengen und ganz allmälig zuzusetzen. Man erhitzt nach eingetretener Reaction zum gelinden Sieden, lässt alsdann vollständig erkalten, mischt von Neuem eine kleine Menge Xylylsäure hinzu und erhitzt wie früher. Wenn man auf diese Weise nach und nach alle Xylylsäure mit dem Gemenge von saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure vermischt hat, wird der Inhalt mit einem verkehrt stehenden Liebig'schen Kühler so lange zum anhaltenden Kochen erhitzt, bis er eine vollkommen dunkelgrüne Färbung angenommen hat. Gewöhnlich wurde diese Ersch

nung schon nach Verlauf von wenigen Stunden beobachtet. Als der Kolben vollständig erkaltet war, schied sich in der Flüssigkeit der grösste Theil der gebildeten Säure als ein graugrünes flockiges Pulver, welches abfiltrirt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen wurde. Durch längeres Kochen desselben mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron erhält man alsdann die Säure in Auflösung, während Chromoxyhydrat ungelöst zurückbleibt. Nach dem Eindampfen übersättigt man die alkalische, von aufgelöster Chromsäure noch roth gefärbte Lösung mit Salzsäure, welche sogleich die Fällung von weisser krystallinischer Insolinsäure bewirkt.

Wie schon erwähnt, bildet sich auch bei der Oxydation des Cumols mittels verdünnter Salpetersäure neben Xylylsäure stets eine grössere oder geringere Menge Insolinsäure, welche in Wasser aufgelöst, nach dem Abdestilliren der flüchtigen Xylylsäure in der Retorte zurückbleibt. Man filtrirt siedend heiss diese Auflösung, aus welcher sich beim Erkalten die Insolinsäure an den Wänden des Gefässes als ein krystallinisches Pulver absetzt. Um dasselbe zu reinigen, wird es zwischen Uhrgläsern sublimirt, wobei es sich jedoch nur schwer vermeiden lässt, dass sich ein geringer Theil Insolinsäure zersetzt. Alsdann wird die Insolinsäure wiederum aus Wasser umkrystallisirt, mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron digerirt und aus der erhaltenen filtrirten heissen alkalischen Lösung die Insolinsäure durch Salzsäure als weisses Pulver gefällt

Ein anderes sehr scharfes Verfahren, welches die Trennung der Xylylsäure von der Insolinsäure bezweckt, beruht auf dem Umstande, dass letztere Säure mit Baryt ein in kaltem wie heissem Wasser so gut wie unlösliches Salz bildet, während das Barytsalz der Xylylsäure in Wasser sehr leicht löslich ist. Man verfährt bei Anwendung dieses Verfahrens am besten in der Weise, dass man das Gemenge der beiden Säuren in einer grossen Menge heissen Wassers auflöst, sodann die Lösung heiss filtrirt und mit Barytwasser bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt. Letzteres bewirkt die sofortige Abscheidung von unlöslichem krystallinischen insolinsauren Baryt, welcher abfiltrirt und gewaschen wird. In der Lösung ist der xylylsaure Baryt enthalten. Um aus dem Barytsalze der Insolinsäure letztere wiederum abzuscheiden, wird dasselbe mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron längere Zeit gekocht, wodurch man einerseits unlöslichen kohlensauren Baryt, andererseits eine Lösung von insolinsaurem Natron erhält. Aus der Lösung von insolinsaurem Natron wird sodann die freie Insolinsäure wie oben durch Salzsäure abgeschieden.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Säure ergab folgendes Resultat:

C	59,99	59,62
H	4,45	4,24

Es berechnet sich hieraus die Formel: $\left.\begin{matrix} C_9H_8O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\rangle O_2$

Die Insolinsäure ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, während sie von heissem Wasser etwas leichter als Terephtalsäure gelöst wird.

Auch kann man sie in einer grossen Menge heissem Alkohol lösen, woraus sie sich beim Erkalten in deutlich krystallinischen Krusten abscheidet. Ohne vorher zu schmelzen, lässt sie sich in weissen glänzenden Krystallnadeln sublimiren.

Insolinsaurer Kalk: $C_9H_6Ca_2O_4 + 2H_2O$. — Man erhält dieses Salz durch Kochen von Insolinsäure mit sehr dünner Kalkmilch, Ausfällen des überschüssigen Kalks durch Kohlensäure und Eindampfen der Flüssigkeit auf ein kleines Volumen. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Salz in weissen, jedoch nur wenig krystallinischen Krusten am Boden des Gefässes ab. Einmal ausgeschieden ist es nur durch grosse Mengen kochendes Wasser wieder in Lösung zu bringen.

Insolinsaurer Baryt: Wie schon erwähnt, bildet die Insolinsäure mit Baryt ein in kaltem wie heissem Wasser vollständig unlösliches Salz. Die Vorschrift zur Darstellung des insolinsauren Baryts ist schon früher gegeben worden.

Um die volle Gewissheit zu haben, dass eine Oxydation der Insolinsäure unmöglich ist, wurden nochmals einige Gramm reiner Xylylsäure mit einem Gemenge Kalium-Bichromat und Schwefelsäure mehrere Tage anhaltend zum Kochen erhitzt. Die Insolinsäure wurde zu diesem Zwecke aus reinem insolinsauren Kalk durch Salzsäure abgeschieden; das Verhältniss zwischen Insolinsäure, Kaliumbichromat und Schwefelsäure war das frühere. Schon aus dem Umstande, dass der Inhalt des Kolbens beim Erhitzen auch keine Spur von grüner Färbung annahm, konnte geschlossen werden, dass keine Einwirkung erfolgte. Nach zweitägiger Erhitzung wurde die Säure in gleicher Weise wie früher abgeschieden und ihre Analyse ergab das folgende Resultat:

Berechnet:	Gefunden:
C 59,99	59,93
H 4,45	4,17

Die Analyse entspricht der Formel $C_9H_8O_4$; sie stimmt genau auf Insolinsäure und somit wäre experimentell der Beweis geliefert, dass bei der Oxydation von Cumol nur ein- und eine zweibasische Säure entsteht.

Aus der zur Oxydation des Cumols angewandten Salpetersäure schied sich nach wochenlangem Stehen ein in strahlig gruppirten gelblichweissen Prismen krystallisirter Körper ab. Nach dem Abfiltriren und Trocknen wurde derselbe gelinde auf Platinblech erhitzt, wobei eine lebhafte Verpuffung eintrat. Des Verf.s Vermuthung, dass dieser Körper ein Nitrokörper sei, war somit bestätigt. In den Alkalien und in kaustischem Ammoniak löste er sich leicht mit gelber Farbe auf, während er von kaltem Wasser nur wenig aufgenommen wurde. Dagegen zeigte er eine ausnehmende Löslichkeit in heissem Wasser. Die Haut wurde von ihm gelb gefärbt; er besass einen intensiv bitteren Geschmack und war vollkommen geruchlos. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser wurde der Schmelzpunkt dieses Körpers unverändert zu 110° gefunden.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

	Berechnet:	Gefunden:
C	39,1	38,23
H	2,2	2,19

Wie sich aus dieser Analyse ergiebt, besitzt der erhaltene Körper die procentische Zusammensetzung des Dinitrophenylalkohols $C_6H_4(NO_2)_2O$, obwohl er in seinen Eigenschaften vollständig von demselben abweicht. So z. B. löst sich der Dinitrophenylalkohol nur wenig in kochendem Wasser, während dieser Körper sich ausnehmend leicht in demselben auflöst. Der Schmelzpunkt des Dinitrophenylalkohols liegt ferner bei 114°, während dieser Körper schon bei 110° schmilzt.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass sich bei näherer Untersuchung dieser Körper als isomer mit dem Dinitrophenylalkohol herausstellen wird. Wie es einen Nitrophenylalkohol und Isonitrophenylalkohol giebt, so könnte ja möglicher Weise auch ein dem Dinitrophenylalkohol isomerer Isodinitrophenylalkohol existiren.

Die Bildung dieses Körpers erklärt sich offenbar aus dem Umstande, dass einmal von uns zur Oxydation verwendetes Cumol nicht vollkommen frei von Phenylalkohol war.

Der Verf. hat zur näheren Charakterisirung dieses Körpers einige Salze dargestellt, welche sämmtlich sehr schön zu krystallisiren vermögen.

Man erhält das *Barytsalz* $C_6H_3Ba(NO_2)_2O$ als weissen, unlöslichen Niederschlag, wenn man eine ammoniakalische Lösung des Körpers mit einer Lösung von Chlorbarium versetzt. Durch Umkrystallisiren aus sehr viel heissem Wasser kann das Barytsalz gereinigt werden. Beim langsamen Erkalten seiner heissen wässrigen Lösung schiesst es in farblosen, stark glänzenden Nadeln an, welche an der Luft oder über Schwefelsäure schon morgenroth werden.

In gleicher Weise wie das Barytsalz entsteht und verhält sich das *Kalksalz*. — Das *Ammoniumsalz* schiesst beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung über Schwefelsäure in spitzen, wohlausgebildeten Nadeln an.

Die nähere Untersuchung dieses Körpers behält sich der Verf. für später vor und hofft namentlich die Bedingungen aufzufinden, unter welchen eine Entstehung dieses Körpers ermöglicht wird.

Schliesslich berichtet der Verf. noch über einige Versuche über die *Oxydationsproducte der Terpene*, welche von demselben Gesichtspunkte aus unternommen wurden wie die Untersuchungen über die bei der Oxydation des Cumols entstehenden Producte. Schon seit längerer Zeit ist bekannt, dass das Terpentinöl bei der Oxydation wie Xylol Terephtalsäure liefert. Man könnte demnach beiden Körpern eine analoge Constitution zuschreiben und das Terpentinöl in gleicher Weise von einem Kohlenwasserstoffe C_6H_8 ableiten, wie das Xylol vom Benzol. Wenn man von diesem Gesichtspunkte ausgeht, so erscheint die Anzahl der theoretisch möglichen Isomeren als eine sehr beschränkte.

Man würde beispielsweise haben:

I. $C_6H_7(C_4H_9)$. II. $C_6H_6\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}$ oder $C_6H_6\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\end{cases}$

III. $C_5H_5\begin{cases}CH_3\\CH_3\\C_2H_5\end{cases}$

Ein Terpen von der Form I. würde bei der Oxydation Benzoësäure, ein Terpen III. Xylylsäure oder das Oxydationsproduct der letzteren, die Isolinsäure, liefern, während das gewöhnliche Terpentinöl der Form II. angehören würde. Da nach früheren Versuchen von Beilstein u. Yssel de Schepper (*Ann. Ch. Ph. Bd. 137. S. 301*) die Terephtalsäure nur ein Oxydationsproduct der Toluylsäure ist, so war vorauszusehen, dass in allen Fällen, wo sich Terephtalsäure bildet, dieser stets die Bildung der Toluylsäure vorangeht. Versuche, in dieser Richtung unternommen, haben diese Annahme vollkommen bestätigt.

Terpentinöl: Erhitzt man Terpentinöl vorsichtig mit Salpetersäure, welche mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt ist, indem man, um eine zu stürmische Einwirkung zu vermeiden, stets nur wenig Terpentinöl zusetzt, so lässt sich nach zwei- bis dreitägiger Einwirkung in der Flüssigkeit Toluylsäure nachweisen. Man destillirt zu diesem Zwecke mit viel Wasser, übersättigt alle Destillate mit Soda, dampft auf ein kleines Volumen ein und fällt mit Salzsäure. Die gefällte Säure wird zur Zerstörung etwa beigemengter Nitrosäuren mit Zinn und Salzsäure gekocht, dann in Soda gelöst und mit Salzsäure gefällt. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser erhält man reine Toluylsäure, welche den Schmelzpunkt 176° zeigt und auch in ihren äusseren Eigenschaften der Toluylsäure aus Xylol vollkommen gleicht. Namentlich sublimirt sie in den charakteristischen zackigen, garbenförmigen und salmiakähnlichen Nadeln.

Eine Analyse ihres in den bekannten schönen hellgelben Nadeln krystallisirten Kalksalzes ergab die Formel $2(C_8H_7O_2),Ca + 3H_2O$.

Die Ausbeute an Toluylsäure war übrigens nur eine sehr geringe, und die Hoffnung, im Terpentinöle ein bequemes Material zur Darstellung der Toluylsäure zu haben, hat sich nicht bestätigt. Uebrigens ist die Bildung der Toluylsäure aus Terpentinöl schon bekannt. Caillot (*Ann. Chem. Ph. Bd. 64. S. 376*) erhielt beim Kochen von Terpentinöl mit verdünnter Salpetersäure neben Terephtalsäure eine der Benzoësäure gleichende Säure, welche in weissen, glänzenden Nadeln sublimirte und bei 169° schmolz. Offenbar ist diese Säure, welcher Caillot den Namen Terebenzinsäure gegeben hat, nur unreine Toluylsäure gewesen, daher der geringe Verlust im Kohlenstoffe und der etwas zu niedrige Schmelzpunkt 169°.

Citronenöl, das sich sonst vielfach vom Terpentinöle unterscheidet, liefert, mit verdünnter Salpetersäure gekocht, ebenfalls wenig Toluylsäure.

Thymianöl: Aus Thymianöl soll sich nach Schwanert (*Centralbl. 1865. S. 221*) neben Terephtalsäure die dieser homologe Isolinsäure $C_9H_8O_4$ bilden und Verf. vermuthete daher Anfangs, dass das Thymen $O_{10}H_{16}$ der oben angeführten Form III. angehöre. Dann hätte aber

beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure Xylylsäure entstehen müssen. Als jedoch das Thymen zwei bis drei Tage mit verdünnter Salpetersäure gelinde erhitzt wurde, lies sich in der Flüssigkeit eine reichliche Menge Toluylsäure nachweisen. Das Thymen zu diesem Versuche war aus Thymianöl nach LALLEMAND (*Ann. Chem. Ph. Bd. 52. S. 119*) dargestellt durch fractionirte Destillation desselben, Schütteln des zwischen 160° bis 170° übergegangenen Destillates mit concentrirter Natronlauge und Rectificiren des dabei ungelöst gebliebenen mit Chlorcalcium entwässerten Oels.

Auch der bei 175° siedende Antheil des Thymianöls, nach LALLEMAND (*Ann. Ch. Ph. Bd. 51. S. 120*) ein Cymol, liefert beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure ebenfalls Toluylsäure, welche man in der beim Terpentinöl angegebenen Weise leicht rein gewinnen kann. Der Schmelzpunkt der sublimirten Säure lag bei 176°. Die Analyse ihres Kalksalzes ergab die Formel $2(C_8H_7O_2)Ca + 3H_2O$.

LALLEMAND giebt an, dass man das Cymol darstellen könne aus der bei der fractionirten Destillation des Thymianöls zwischen 170—176° übergehenden Portion durch Schütteln derselben mit concentrirter Schwefelsäure, welche allein das Thymen auflöse. Verf. hat jedoch gefunden, dass auch das Cymol in concentrirter Schwefelsäure durchaus nicht unauflöslich ist. Man verfährt deshalb zur Abscheidung des Cymols vortheilhafter in früherer Weise, dass man direct das zwischen 170—175° übergehende Destillat des Thymianöls so lange über Natrium rectificirt, bis man ein constant bei 175° siedendes Product erhält.

Die Ausbeute an Toluylsäure aus Thymianöl ist so gross, dass man diese einstweilen werthlosen Nebenproducte der Darstellung des Thymols mit Vortheil auf Toluylsäure verarbeiten kann.

Was SCHWANERT für Insolinsäure hielt, $C_9H_8O_4$, ist nur eine mit Toluylsäure verunreinigte Terephtalsäure gewesen. Es ist bekannt, dass letzterer Säure stets eine kleine Menge Toluylsäure anhängt, von welcher sie sich nur befreien lässt, wenn man sie in ihren krystallisirten Aether überführt (*Ann. Chem. Pharm. Bd. 137. S. 309).*

Wenn es gestattet ist, schon aus diesen wenigen Versuchen einen allgemeinen Schluss zu ziehen, so erscheint es dem Verf. in hohem Grade wahrscheinlich, dass die grosse Anzahl der in den verschiedensten ätherischen Oelen aufgefundenen Terpene sich bei einer genaueren vergleichenden Untersuchung auf eine kleine Anzahl von Isomeren wird beschränken lassen. (*Inauguraldissertation vom Verf. mitgetheilt.*)

Ein Beitrag zur Theorie des Portland-Cäments,

vom Prinzen zu SCHÖNAICH-CAROLATH.

Anknüpfend an die von FUCHS, PETTENKOFER und FEICHTINGER aufgestellte und beziehungsweise weiter ausgeführte Ansicht über die Vorgänge bei Erhärtung der hydraulischen Kalke und besonders des Portlands-Cäments (welche in verschiedenen Aufsätzen, namentlich in

Dingler's polytechnischem Journal sich finden) giebt der Verf. zunächst die Charakteristik eines guten Portland-Cäments.

Derselbe muss ein Pulver von hohem spec. Gewichte, wenig ätzendem Geschmacke und in der Regel grünlich grauer Farbe bilden, welches beim Anrühren mit Wasser nur eine bestimmte, verhältnissmässig geringe Menge desselben aufnimmt und den Ueberschuss abscheidet, während es langsam anzieht, ohne dabei merklich Wärme zu entbinden, und welches nach einmal eingetretener Erhärtung, die in einigen Stunden erfolgen muss, verhältnissmässig schnell das Maximum der Härte annimmt.

Als vorzügliche Cämente bezeichnet der Verf. nach seinen Erfahrungen ausser verschiedenen englischen Fabrikaten die von Bleibtreu in den Fabriken bei Bonn und Stettin erzeugten, sowie den von Mewes bei Wildau unweit Neustadt-Eberswalde fabricirten Cäment, welcher letztere zwar gröber gepulvert, sonst aber von vorzüglicher Beschaffenheit ist.

Der letztgenannte Portland-Cäment wird aus einem Süsswasserkalke jüngster Bildung und einem Septarienthone von grünlich grauer Farbe dargestellt.

Die Materialien, welche der Verf. zu Versuchen verwendete, waren in Niederschlesien im Becken des Saaborer See's vorkommender Süsswasserkalk mit eingeschlossenen Conchilien und zuerst ein grünlich brauner Thon aus dem Hangenden eines, $^1/_2$ Meile von dem Kalke entfernten Braunkohlenflötzes. Da der letztere, wie sogleich zu erwähnen, keinen ganz brauchbaren Cäment lieferte, so wurde an seiner Statt ein grüner, seifiger Thon aus dem Hangenden der tertiären Eisenerze bei Kieferstädtel in Oberschlesien angewandt. Der letztere, mit dem Kalke gemengt, zeigte mit den Wildauer Materialien eine grosse Uebereinstimmung.

Bei Mengung des Kalkes mit dem niederschlesischen Thone erhielt man bei verschiedenen Versuchen, wobei die Materialien nass und trocken gemengt wurden, die günstigsten Resultate, wenn die Hitze so weit gesteigert war, dass die Probe, stark gesintert, ein bimsteinartiges Gefüge zeigte. Dabei blieb sie aber aschgrau bis bräunlichgrau, zeigte nie die charakteristische grünlich schwarze Färbung der Schlacke des Portland-Cäments, und auch das Cämentpulver zeigte nicht den Stich ins Grünliche. Die Proben erhärteten rasch und vollständig, wurden jedoch nie so dicht, als englischer Portland-Cäment. Liess man die Masse beim Brennen stärker sintern, so wurde der Cäment fast todtgebrannt.

Nachdem vergeblich versucht war, die Mischung durch Steigerung des Kalkgehaltes zu verbessern, schloss der Verf. aus der Analyse des Portland-Cäments (eine Analyse des dazu verwendeten Medwaythones war damals noch nicht bekannt), dass der dazu angewandte Thon eisenreicher sein müsse. Versuche, den niederschlesischen durch jenen grünen, seifigen oberschlesischen Thon zu ersetzen, ergaben vorzügliche Resultate, die jedoch, wegen Entfernung der Materialien von ei

und weil der Verf. versetzt wurde, nicht zur praktischen Verwerthung kamen.

Die mitgetheilten Analysen von dem Medway-Thone und den Thonen von Wildau und Oberschlesien zeigen nun in Bezug auf Alkalien, Eisenoxydul und Thonerde, sowie Kieselerdegehalt eine grosse Uebereinstimmung. Ebenso stehen Trass und Puzzolane diesen Thonen sehr nahe.

Ausgehend von den Erfahrungen PLATTNER's über das Verhalten verschiedener Silicate in höheren Temperaturen wird nun die leichte Schmelzbarkeit der verwendeten Thone aus deren Zusammensetzung erörtert. Die Blasenbildung bei der Schmelzung der Thone von Wildau und Oberschlesien wird dabei dem Umstande zugeschrieben, dass diese Thone früher schmelzen, als die Kohlensäure des Kalkes entweicht, und die letztere bei ihrem Entweichen den schon geschmolzenen Thon, welcher den Kalk umhüllt, auftreibt.

Die Hitze beim Brennen des Cäments darf aber nur soweit gesteigert werden, dass die Kohlensäure aus dem Kalke ausgetrieben wird.

Bei dieser Temperatur umgiebt das schmelzende Thonerde-Eisenoxydul-Alkali-Silicat, welches unvermeidlich auch etwas Kalkerde mit aufnimmt, den aus dem feinvertheilten Kreidepulver oder Süsswasserkalk erzeugten kaustischen Kalk mit einer glasigen Rinde und hüllt die feinsten Partikel desselben ein. Es bildet sich eine mehr oder weniger poröse, feinblasige Schlacke von steinigem Gefüge. Wird die Temperatur höher gesteigert, so wird die Structur der Schlacke immer glasiger, indem die Kalkerde, vollständig in die chemische Verbindung aufgenommen, mit den übrigen Basen ein Subsilicat bildet, welches häufig beim Erhalten die Erscheinung zeigt, von selbst in ein ganz zartes Pulver zu zerfallen.

Ein soweit verschlackter Portland-Cäment erhärtet auch als feinstes Pulver mit Wasser durchaus nicht mehr, sondern verhält sich gegen dasselbe durchaus indifferent, wie feines Glaspulver, das zwar beim Trocknen etwas zusammenbäckt, aber beim leisesten Drucke wieder zu Staube zerfällt."

Diese Thatsache ist zwar bekannt; auch wurde von Dr. FEICHTINGER ausgesprochen, dass die Portland-Cämente nur bis zur Sinterung des in ihnen enthaltenen Thones gebrannt werden. Der Verf. ist jedoch der Ansicht, dass sogar ein vollständiges Schmelzen des Thones vortheilhaft sei, da dadurch die Kieselsäure vollständig aufgeschlossen werde. Doch darf dies Schmelzen nur bei einer Temperatur erfolgen, bei welcher eine umfangreiche Verschlackung der Kalkerde noch nicht erfolgen kann. Denn ist die letztere eingetreten, so wird durch Berührung mit Wasser keine Zerlegung und Wiederverbindung stattfinden.

Die letztere Ansicht wird durch Erfahrungen auf Königshütte bestätigt, wonach Kalkmörtel mit Zusatz von feingepulverten sehr kalkreichen Hohofenschlacken einen geringen Härtegrad giebt, dagegen Mörtel aus Kalkhydrat mit feingesiebter — aus eisenreichem Thonerde-Eisenoxydul-Zinkoxyd-Magnesia- und Kalksilicat bestehender — Zinkhütten-

schlacke sich als ein vorzügliches, auch der Nässe widerstehendes Bindemittel erwiesen hat.

Es wird nun aus den Bestandtheilen nachgewiesen, dass die Zusammensetzung des Medway-Thones und des Thones von Wildau in Bezug auf die Mengung der leicht schmelzbaren Silicate der Erden, Metalloxyde und Alkalien eine so zweckentsprechende sei, dass sie theoretisch kaum vorzüglicher herzustellen sein würde. Das Entweichen der Kohlensäure nach dem Schmelzen des Thones wird als eine wesentliche Bedingung für die Güte des Cäments erklärt, da nur auf diese Weise die blättchenförmige Structur der kleinsten Theile eines guten Portland-Cäments zu erklären sei. Die Blättchen seien die Wände der durch das Entweichen der Kohlensäure entstehenden Schlackenbläschen.

Ausser dem Umstande, dass die Dichtigkeit des erhärtenden Portland-Cäments durch die plattenförmige Structur des Pulvers befördert werde, legt der Verf. noch besonderen Werth auf die Umhüllung der Partikel des kaustischen Kalkes durch die leichtflüssige Silicatschlacke, da der Kalk, je mehr er durch die Schlacke geschützt sei, um so langsamer Wasser aufnehmen und die gebildeten Silicate auf nassem Wege zerlegen könne. Je langsamer dieses aber geschehe, um so mehr Zeit haben die Cämenttheilchen, sich dicht aneinanderzulegen und alles zur Hydratbildung nicht erforderliche Wasser auszuscheiden.

In Bezug auf die Theorie der Erhärtung glaubt der Verf. nicht, dass auf feurigflüssigem Wege ein Kalksilicat gebildet werde, oder diese Bildung vortheilhaft sei. Er hält daher auch das aus dem Thone gebildete Silicat im reinen Wasser nicht für löslich, sondern glaubt nur an eine Zerlegung desselben durch das aus dem kaustischen Kalke sich bildende, ätzende Kalkhydrat, unter theilweiser Abscheidung der Alkalien. Je mehr die Kalkerde von dem geschmolzenen Silicate umschlossen sei, desto langsamer erfolge die Hydrat- und Kalksilicatbildung, weshalb bei einem guten Portland-Cämente keine merkliche Erwärmung während der Wasseraufnahme stattfinde. Je weniger der Kalk von Schlacke umhüllt sei, desto rascher ziehe der Cäment an, nehme mehr Wasser auf, erwärme sich stärker, die Kalksilicatbildung könne langsamer nachfolgen und der Cäment erreiche einen guten Härtegrad erst durch Aufnahme von Kohlensäure.

Sodann wird die Ansicht, namentlich gegen die abweichenden von Feichtinger und Fremy, begründet und die im Wesentlichen mit der des Verf.s übereinstimmende Ansicht von Pettenkofer dahin modificirt, dass nicht Eisenoxydsilicate, sondern Eisenoxydulsilicate zu den wesentlichen Erfordernissen gehören, da nur letztere den nöthigen Grad von Leichtschmelzbarkeit besitzen, welcher die Aufnahme der Kalkerde in die Silicatbildung während des Brennens verhindert, oder erschwert. Ein Beweis hierfür wird in den Erscheinungen der freiwilligen Zersetzung des Medway-Thones gefunden, wo das Eisenoxydul in Oxyd sich verwandelt. Zugleich wird aber das Abstehen dieses Thones darin gesucht, dass, während die Aufnahme eines unzersetzten Schwefelmetalles die Schmelzbarkeit der Silicate befördere und

frische Medway-Thon fein zertheiltes Schwefeleisen enthalte, beim längeren Lagern das letztere schwefelsaures Eisenoxydul und durch Zersetzung mit Kalk Eisenoxyd und Gyps ergebe, welcher letztere zwar die Leichtschmelzbarkeit nicht hindere, aber die guten Eigenschaften des Cäments beeinträchtige.

Schliesslich wird aus den Resultaten der Untersuchungen als praktisches Resultat hingestellt, dass die Brauchbarkeit eines Thones für die Portland-Cäment-Fabrikation bedingt sei durch einen Gehalt an

Kieselsäure	von	60—70 p. C.
Thonerde	„	10—20 „
Eisenoxydul	„	10—15 „
Alkalien	„	4— 6 „

da hierbei eine leichtflüssige Schlacke erzeugt werde; dass ferner kein beträchtlicher chemisch gebundener Kalkerdegehalt im Thone selbst vorhanden sein dürfe, da die Bildung eines Kalkerdesilicates während des Brennens möglichst vermieden und die völlige Verschlackung des Thones bei einer Temperatur herbeigeführt werden müsse, bei welcher die Kohlensäure aus dem Kalke eben noch ausgetrieben werde. (*Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen Bd. 14. S. 43 durch Berg.- u. Hüttenm. Zeitschr. 1866. S. 291.*)

Ueber die Fortschritte der Galvanoplastik,

nach H. Bouilhet.

Das einzige zur galvanischen Verkupferung praktisch verwendete Kupfersalz ist der Kupfervitriol, am besten der von Gold- und Silberraffiniranstalten. Zu der bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten wässrigen Lösung, die 24° Baumé zeigt, setzt man, da sie die Elektricität sehr wenig leitet, per 100 Liter 1 Liter Schwefelsäure zu. Die Dichtigkeit steigt dann auf 26° B.; nach einiger Zeit krystallisirt aber ein Theil des Kupfervitriols am Boden des Gefässes aus und die Lösung geht wieder auf 24° B. zurück; der Niederschlag wird durch die Verbindung der Schwefelsäure mit dem Wasser hervorgerufen. Dann setzt man noch ein wenig Salpetersäure, $^1/_{10}$ Liter auf 100 Liter, zu und die Lösung ist zum Gebrauche fertig. Auf die Beschaffenheit des niedergeschlagenen Metalls haben Einfluss: 1) die Beschaffenheit der Elektroden, 2) der Concentrationsgrad der Flüssigkeiten, 3) die Temperatur, bei der man arbeitet, und 4) die Intensität des elektrischen Stromes. Die relativen Flächen der Anode und der mit dem negativen Pole in Verbindung stehenden Theile müssen in allen Fällen ziemlich gleich sein; eine zu grosse Anode kann den Niederschlag am negativen Pol pulverförmig, eine zu kleine kann ihn krystallinisch machen. Den wichtigsten Einfluss übt bei gleichbleibendem Strome die Concentration der Lösung aus; ist dieselbe im Verhältniss zur Stromstärke zu stark, so setzt sich das Metall krystallinisch, ist sie zu schwach, so setzt es

sich pulverförmig ab. Für eine gegebene Lösung kann man daher stets den Strom entsprechend reguliren und durch Abänderung der Stromintensität auch die durch Temperaturschwankungen verursachten Aenderungen in der Concentration der Flüssigkeiten ausgleichen.

Durch Einführung gewisser Substanzen in das Bad kann man die Beschaffenheit des Niederschlages ebenfalls abändern. So bemerkte Bouilhet, dass das auf Gelatineformen niedergeschlagene Kupfer stets spröde war und die für schlechte Niederschläge sehr charakteristische erdige Farbe hatte. Er erkannte, dass durch Auflösung von Gelatine in dem Bade die Eigenschaften desselben verändert würden, dass bei einem hohen Gelatinegehalt das Kupfer sich in Längslinien und spröde ablagerte, dass aber bei einem unendlich kleinen Gelatinegehalte des Bades das Metall das rosige Ansehen annahm, welches einen schönen Niederschlag erkennen lässt; die Ursache dieser Erscheinung ist noch nicht aufgeklärt. Eine ähnliche Erscheinung zeigt sich bei den elektrochemischen Versilberungsbädern, wo man den Silberniederschlag in Ansehen und Beschaffenheit beliebig abändern kann. Um einen glänzenden Niederschlag anstatt eines matten zu erhalten, braucht man dem gewöhnlichen Silberbade nur eine unendlich kleine Menge Schwefelkohlenstoff zuzusetzen; die nöthige Lösung erhält man, indem man den Schwefelkohlenstoff mit Aether mischt und das Gemisch 8 Tage lang in Berührung mit einem grossen Ueberschusse Silberbad digerirt; man setzt von derselben von Zeit zu Zeit $^1/_{10}$ oder $^2/_{10}$ Liter vorsichtig zu 500 Liter des gewöhnlichen Silberbades zu. Nach den Versuchen Planté's, in Bouilhet's Laboratorium erhält man eine glänzende Versilberung, wenn man zu einem Silberbade, das einen Ueberschuss von Cyanverbindungen enthält, eine unendlich kleine Menge von direct dargestelltem Schwefelsilber setzt und mit einem passenden Strome arbeitet, so dass die Anwendung von Schwefelkohlenstoff nur ein Mittel zu sein scheint, das Schwefelsilber in den für die Praxis geeigneten Verhältnissen zu erhalten. Diese Ansicht wird dadurch bestätigt, dass, wenn das Bad in Folge der Einführung einer zu grossen Menge Schwefelkohlenstoff trübe wird, die glänzende Wirkung verzögert wird, und man, bevor man eine neue Operation beginnen kann, warten muss, bis das Schwefelsilber sich zum Theil in den Cyanverbindungen gelöst hat und zum Theil auf den Boden des Bades niedergefallen ist.

Die Formen sind theils metallische — von galvanoplastischem Kupfer, Blei oder leichtflüssigen Legirungen — oder nicht metallische, — Wachs, Stearin, Gyps, Gelatine oder Guttapercha. Die Formen von galvanoplastischem Kupfer sind die vollkommensten, aber nur für Medaillen, Basreliefs, Platten u. dgl. Gegenstände anwendbar. Besteht der zu copirende Gegenstand aus Metall, so muss man darauf Rücksicht nehmen, dass das Metall von der Flüssigkeit, in die es getaucht wird, nicht gelöst wird und zweitens darauf, dass der galvanoplastische Niederschlag nicht auf der Oberfläche desselben haftet. Von einem kupfernen Modelle kann man daher direct galvanoplastische Copien nehmen, da dieses Metall von der Lösung nicht angegriffen wird, ein stählernes Modell aber muss vor dem Eintauchen in das saure Kupfervitriolb

leicht verkupfert oder versilbert werden. Um das Anhaften zu vermeiden, muss man grosse Sorgfalt anwenden; am besten reibt man die Metallfläche mit einem Baumwollbäuschchen, das mit Terpentinöl getränkt ist, und lässt, nachdem es mit weichem Leinen gut getrocknet ist, einige Stunden an der Luft oder man setzt die mit Kupfer zu bedeckende Fläche der Einwirkung von Ioddämpfen und dann dem Sonnenlichte oder auch nur zerstreutem Lichte aus. Der Uebelstand dieser Methode, dass man hierbei zunächst einen verkehrten Abdruck und erst von diesem bei einer zweiten Operation die wirkliche Copie erhält, lässt sich vermeiden, wenn man sich zunächst eine Matrize in Abgussmetall darstellt; doch wird dieses Verfahren jetzt fast gar nicht mehr angewendet. Die Bleimatrizen, die man mittels einer kräftigen Presse oder eines Walzwerkes darstellt, haben mehr Wichtigkeit und haben in verschiedenen Industriezweigen wirkliche Dienste geleistet; der Abdruck ist sehr fein und es werden z. B. auf diese Weise die Postmarken und Banknoten dargestellt; bekannt ist auch die Verwendung derselben zur Reproduction von Blumen etc. (v. Auer's Naturselbstdruck). Eine allgemeinere Anwendung aber als alle diese Methoden gestatten die Formen aus nichtmetallischen, plastischen Substanzen, und namentlich der Gelatine und noch mehr der Guttapercha ist der Aufschwung zu danken, welchen die Galvanoplastik in neuester Zeit genommen hat. Die Guttaperchaformen werden entweder durch Druck oder durch Wärme dargestellt. Im ersteren Falle wird die Guttapercha unvermischt angewendet und wird nicht verändert, so dass man sie sehr lange benutzen kann, wenn man sie, um sie vor freiwilligen Aenderungen zu bewahren, vor Luftzutritt schützt; im zweiten Falle aber muss man sie mit fetten Substanzen, z. B. Talg oder Leinöl vermischen und sie über 150° erwärmen; dadurch werden die natürlichen Eigenschaften geändert und man kann sie nicht so lange benutzen. Da man aber für Guttapercha Modelle von Metall oder wenigstens solche verwenden muss, die man unbesorgt einem Druck unterwerfen kann, so müssen für zarte Modelle Formen von Gelatine gewählt werden, die allerdings den Uebelstand hat, einerseits verändernd auf die Bäder einzuwirken und andererseits sehr rasch unbrauchbar zu werden, wenn man sie nicht mit Guttapercha umgiebt oder firnisst.

Das Leitendmachen der nicht metallischen Formen kann entweder auf trockenem Wege, am besten durch Graphit, oder auch auf nassem Wege, durch Imprägnirung mit der Lösung eines Metallsalzes und Reduction des darin enthaltenen Metalles geschehen. Am geeignetsten ist eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Alkohol, die man mit dem Pinsel aufträgt und trocknen lässt, um dann Schwefelwasserstoff im Entstehungsmomente darauf strömen zu lassen und so Schwefelsilber zu bilden.

Unter den wichtigsten Anwendungen, welche die Galvanoplastik in neuerer Zeit gefunden hat, sind folgende hervorzuheben: Die Holzschnitte werden neuerdings fast ausnahmslos von galvanoplastischen Clichés gedruckt, die bis zu 80,000 Abzüge aushalten, während das Holz kaum 10,000 erträgt. Von dem mit Graphit eingeriebenen Holz-

blocke nimmt man mittels der Presse einen Abdruck in Guttapercha und lässt diese Form 24 Stunden lang im Bade, worauf sich darauf eine Kupferschicht von kaum $^1/_{20}$ Milim. Dicke gebildet hat, die auf der Rückseite mit einer leichtflüssigen Legirung ausgegossen wird. Auch mit Gelatine lassen sich vollkommene Matrizen von Holzschnitten, Buchdrucklettern etc. machen. Die Gelatine hat die Eigenschaft, in Wasser anzuschwellen und in Alkohol an Volumen abzunehmen, Martin hat dies benutzt, um von einem Original sehr vollkommene Copien in vergrössertem oder verkleinertem Maassstabe herzustellen; Versuche dieser Art sind in der kaiserl. Druckerei in Paris gemacht worden.

Auch für Kupfer- und Stahlstich, sowie für Lithographie lässt sich die Galvanoplastik vortheilhaft anwenden, nur muss man, da man auf keine Weise genügend scharfe Abdrücke nehmen kann, die Platten, die, wenn nöthig, vorher iodirt werden, direct in das Bad bringen. Das eigenthümliche galvanoplastische Gravirverfahren von Dulos (*Polyt. Journ. Bd. CLXXII. S. 383*) wird jetzt im Grossen angewendet und zwar mit dem besten Erfolge. Oudry verkupfert gusseiserne und schmiedeeiserne Gegenstände dünn auf galvanoplastischem Wege, indem er sie zunächst mit einem schützenden Ueberzuge versieht, dann mit Graphit überzieht und sie so in das saure Kupfervitriolbad bringt (*Polyt. Journ. Bd. CLXXVII. S. 41*). Ein hohler galvanoplastischer Abdruck, der aussen ein treues Abbild des Modelles zeigt, hat auch im Inneren alle Reliefs der Aussenseite, kann also nicht für gewisse Zwecke dienen, für die gewöhnlich ciselirter Guss verwendet wird. Bouilhet hat dies einfach dadurch umgangen, dass er im Inneren der hohlen Abdrücke kleine Messingstücke schmilzt, die sich vollständig mit einander vereinigen und dem Gegenstande das Ansehen und die Festigkeit eines Gussstückes geben. Er nennt diesen Industriezweig, der bereits sehr wichtige Resultate gegeben hat und im Grossen angewendet wird, „massive Galvanoplastik."

Seit Langem schon hat man sich bemüht, galvanoplastisch runde Figuren darzustellen; man musste aber dazu 2 halbe Modelle nehmen, in jedes besonders das Kupfer niederschlagen und dann beide Hälften mit gröster Sorgfalt zusammenlöthen, was mit grossen Schwierigkeiten verbunden war. Man hat auch das Zusammenlöthen im galvanoplastischen Bade auszuführen gesucht, indem man die beiden Hälften der Form vereinigte, den Strom im Inneren zutreten und das Kupfer sich niederschlagen liess. Man brachte dazu im Inneren der Form eine Anode aus Kupfer oder Silber, je nach dem niederzuschlagenden Metalle, an, diese löste sich aber während der Arbeit und wurde zugleich zerstört. Alle diese sinnreichen Methoden hatten nur einen sehr beschränkten Erfolg und wurden wieder aufgegeben. Lenoir hatte die Idee, die lösliche Anode durch eine unlösliche aus Platindraht zu ersetzen; er stellte dazu mit grosser Geschicklichkeit und Geduld ein Gerippe von Platindraht, entsprechend den verschiedensten Formen des nachzuahmenden Stückes, her. Die äussersten Drähte wurden mit einander verbunden und gingen durch eine Glasröhre, so dass sie von der Guttapercha-Form isolirt waren. Es muss dabei im oberen Theile ei

Oeffnung für den Austritt des Sauerstoffes gelassen werden, der sich um den Platindraht entwickelt, sowie eine andere Oeffnung am unteren Theile zur Erneuerung der Flüssigkeit, die sich sonst sehr rasch erschöpfen würde. Die geschlossene, so vorgerichtete Form wurde an den Pol der Batterie in einen zusammengesetzten Apparat und die Platindrähte mit dem positiven Pole in Verbindung gebracht. Da das Platingerippe viel Platin und die Operation lange Zeit erforderte, so gehörte zu diesem Verfahren ein bedeutendes Capital, das ausser Verhältniss zu dem zu erzielenden Resultate stand: die Herstellung der Gerippe erforderte sehr geschickte Arbeiter und war sehr kostspielig. Vor wenigen Jahren erwarben Ch. Christofle und Comp. das Eigenthum dieses Verfahrens und bildeten es weiter aus, bis ihnen im vorigen Jahre die vollständige Lösung der Aufgabe gelang. Planté war durch Versuche über die Nebenströme zur Construction einer sogen. Polarisationsbatterie geführt worden, bei welcher das Platin durch Blei ersetzt war, und hatte so sehr intensive Nebenströme erhalten. (*Polyt. Journ. Bd. CLVI. S. 192.*) Da sich also Blei elektrochemisch wie Platin verhielt, d. h. am positiven Pole nicht merklich angegriffen wurde, so wurde seine Anwendung bei Darstellung runder Figuren versucht, und zwar wurden dabei alle Vortheile des Platins ohne irgend einen Nachtheil des letzteren erhalten. Es lassen sich daraus leicht Kerne für das Innere darstellen, und wenn ein und derselbe Gegenstand mehrmals nachgeahmt werden soll, so kann man, wenn man eine Form opfert, einen rohen Abdruck erhalten, indem man so viele Bleikerne als nöthig modellirt. Die fertigen Kerne werden mit Löchern versehen, um die Circulation der Flüssigkeit zu ermöglichen, dann in die Form gebracht und durch isolirte Stützen in gleichen regelmässigen Abständen von derselben erhalten; mit dem positiven Pole werden die Bleiplatten eben so verbunden wie die Platindrähte bei Lenoir's Verfahren. Das Blei bedeckt sich mit einer dünnen braunen Oxydhaut und wird der Sitz der Sauerstoffentwicklung. Dieses Verfahren giebt sehr regelmässige Niederschläge.

Man hat vielfach behauptet, das galvanoplastische Kupfer stehe dem geschmolzenen an Festigkeit nach und für schlecht gearbeitete Gegenstände mag dies richtig sein, bei guter Arbeit aber erlangt das galvanoplastische Kupfer eine Festigkeit, die zwischen der des gewalzten und des gegossenen Kupfers mitten inne steht. So ist das spec. Gewicht des gewalzten Kupfers 8,95, des gegossenen 8,78, des galvanoplastischen bei sorgfältiger Arbeit 8,86. Man hat auch behauptet, das galvanoplastische Kupfer, als durch langsame Anhäufung entstanden, sei porös und deshalb leichter zerstörbar. Bouilhet construirte daher ein Quecksilberbarometer, dessen obere Kammer mit einer $^1/_2$ Mm. starken Röhre von galvanischem Kupfer verbunden war. Beim Vergleiche mit einem gewöhnlichen Barometer zeigte dieses Barometer während 6 Monaten ganz den gleichen Gang, und die kleine Differenz, die beide von Anfang gezeigt hatten, blieb die ganze Zeit über constant. Um zu untersuchen, ob die Porosität bei höherem Drucke hervortrete, wurde ein kleiner Apparat construirt, in dem verschiedene Platten einem

Drucke von 15—20 Atmosphären unterworfen werden konnten. Es ergab sich, dass eine galvanische Kupferplatte von $^1/_2$ Mm. Stärke einem Drucke von 20 Atmosphären unterworfen werden konnte, ohne Flüssigkeit durchzulassen, während eine gleich starke geschmolzene Kupferplatte nur einen Druck von 12 Atmosphären aushielt. (*Bulletin de la Soc. d'Encourag. 1866. S. 207, deutsche Industriezig. 1866. Nr. 36.*)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die übersättigten Lösungen, von Lecoq de Boisbaudran. — Die Darstellung übersättigter Lösungen gelingt: 1. durch Abkühlung einer heissen Lösung; 2. durch Mischung der Bestandtheile der betreffenden Substanz in einem geschlossenen Gefässe; 3. durch Abdampfen einer kalt bereiteten gewöhnlichen Lösung in der Kälte. Bis jetzt ist nur der erste dieser drei Wege betreten worden.

Die Uebersättigung hat nur eine beschränkte Ausdehnung, so dass übersättigte Lösungen durch hinreichende Abkühlung immer krystallisiren. Je concentrirter eine übersättigte Lösung ist, um so geringer ist die zur Krystallisation nöthige Abkühlung. Oberhalb der Temperatur, bei welcher freiwillige Krystallisation eintritt, tritt der Zustand der Uebersättigung nur durch unmittelbare Berührung mit fertig gebildeten Krystallen auf. Auch die Berührung mit einem isomorphen Salze bringt Krystallisation hervor, vorausgesetzt, dass ein gewisser Concentrationsgrad vorhanden ist. Die Uebersättigung zeigt sich nicht blos bei wasserhaltigen Salzen, sondern lässt sich auch ebenso leicht bei wasserfreien beobachten. Eine übersättigte Salpeterlösung setzt freiwillig bei einer gewissen Temperatur rhomboëdrische Krystalle ab, welche sich den gewöhnlichen prismatischen Krystallen gegenüber ähnlich erhalten, wie die Krystalle des schwefelsauren Natrons mit 7 Aeq. zu den gewöhnlichen mit 10 Aeq. Mit den gewöhnlichen salpetrigen Krystallen berührt, werden die rhomboëdrischen augenblicklich opak, zerfallen zu Nadeln, wenn sie noch von übersättigter Lösung umgeben sind.

Was die obengenannte zweite Methode der Darstellung von übersättigten Lösungen betrifft, so bemerkt der Verf. darüber Folgendes:

Die Abscheidung von schwefelsaurem Kalk aus einem Gemenge von einem oxalsauren Kalksalze und einem schwefelsauren Alkalisalze geht sehr langsam von Statten, wenn man die Reaction in einem geschlossenen Gefässe vornimmt. Der Verf. hält es für möglich, dass sie sich bei völligem Abschlusse von Staub ganz vermeiden lässt. — Wenn eine Lösung von kaustischem Natron in einem wohl gereinigten und geschlossenen Rohre mit Schwefelsäure langsam gemischt wird, so findet keine Krystallisation statt; wenn dagegen die Mischung an der Luft stattfindet, so krystallisirt sofort das Salz mit 10 Aeq. aus; ebenso verhält sich eine Mischung zweier Lösungen von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurer Thonerde.

Als Beispiel der Darstellung einer übersättigten Lösung nach der dritten Methode gilt Folgendes:

Eine kalt bereitete gesättigte Lösung von schwefelsaurem Natron mit 10 Aeq. lässt sich durch Abdampfen im Vacuum oder bei gewöhnlichem Drucke auf ein kleines Volumen und somit in den Zustand der Uebersättigung versetzen; sie krystallisirt durch die Berührung mit dem Salze, welches sich an den Wänden des Gefässes abgesetzt hat; wenn man sie der Luft aussetzt oder mit einem Krystalle des nicht veränderten Salzes berührt, erstarrt sie augenblicklich zu einer Krystallmasse. (*Compt. rend. T. 63. p. 95. Juillet 1866.*)

Ueber die Entstehung von Ozon, von G. Planté. — Bis jetzt hielt man die nicht oxydirbaren Metalle Gold und Platin für die einzigen, deren man sich bedienen konnte, um Ozon durch Elektrolyse darzustellen. Der Verf. hat gefunden, dass man eben so gut Elektroden von Blei anwenden kann. Nimmt man zwei Voltameter, deren eines Platindrähte, das andere Bleidrähte von derselben Länge und demselben Durchmesser hat und schiebt beide in denselben Strom ein, so lässt sich in der positiven Röhre des Bleivoltameters ebensogut wie in der des Platininstrumentes durch Iodstärkepapier die Gegenwart von Ozon nachweisen. Ja in dem ersteren geht die Bläuung des Papiers sogar schneller und mit einer grösseren Intensität von Sta

als in letzterem. Unterwirft man eine Lösung von Iodkalium der Elektrolyse und zwar gleichzeitig in einem Voltameter mit Blei- und einem anderen mit Platinelektroden, so wird die Flüssigkeit in jenem stärker gelb als in diesem und die Menge des in ersterem ausgeschiedenen Iods verhält sich zu der im letzteren etwa wie 1,5 : 1. Auch der Geruch ist bei Bleielektroden intensiver, und die Oxydation des Silbers schneller als bei Platinelektroden.

Dieses Factum lässt sich auf Grund unserer gegenwärtigen Kenntnisse von Ozon schwer erklären. Wenn man dieses Gas durch statische oder Ricburgs-Elektricität darstellt, so übt die Natur der metallischen Leiter, zwischen denen der Funken überschlägt, keinen Einfluss; denn bekanntlich haben Fremy und Edm. Becquerel Sauerstoff in einer Glasröhre ozonisirt, welche nur durch Influenz elektrisirt worden war, also mit Vermeidung jeglichen Metalles. Wenn man aber Ozon durch Elektrolyse darstellt, so ist der Einfluss der Elektroden überwiegend. In dem vorliegenden Falle producirt ein oxydirbares Metall mehr Ozon als Platin. Allerdings ist die Oxydation nur ganz oberflächlich; die Dicke der Oxydschicht nimmt nicht zu mit der Dauer des Stromes, und das Volumen des Sauerstoffs ist im Vergleiche zu dem des durch Platin entwickelten nicht wahrnehmbar geringer. Gleichwohl übt diese dünne Oxydschicht eine doppelte Einwirkung, denn sie ist nicht nur die Quelle eines energischen secundären Stromes, sondern vermehrt auch, wie wir sahen, die Ozonmenge; über die Ursache der letzteren Erscheinung spricht der Verf. nicht einmal Vermuthungen aus. *(Compt. rend. T. 63. p. 181. Juillet 1866.)*

Ueber die Reduction aromatischer Verbindungen mittels Zinkstaub, von Baeyer. — Der Sauerstoff ist den aromatischen Verbindungen in der Regel schwieriger zu entziehen wie den fetten, weil er in jenen oft mit viel grösserer Hartnäckigkeit festgehalten wird. So wirken z. B. die bekannten Reductionsmittel nicht auf die Phenylsäure, und es bedarf des Umweges durch das Brombenzol, um Benzol daraus darzustellen. Diese Substanz wird indessen direct und mit Leichtigkeit reducirt, Wenn man die Dämpfe derselben über erhitzten Zinkstaub leitet. Man erhält eine reichliche Ausbeute an Benzol, welches von einem Nebenprodcte, vielleicht dem Phenyläther Limpricht's, einen angenehmen Geruch nach Geranium besitzt. Zu gleicher Zeit bilden sich noch andere flüssige und feste Nebenproducte von höherem Siedepunkte, aber nur in geringer Menge. Das HO der Säuregruppe wird ebenfalls durch Zinkstaub reducirt: Benzoësäure und Phthalsäure liefern auf die beschriebene Weise behandelt Bittermandelöl.

Bei einer Untersuchung über den Indigo, welche der Verf. in Gemeinschaft mit Knop unternommen hat, war die Reduction des Isatins bis zum Oxindol geführt worden, konnte aber auf den bekannten Wegen nicht weiter fortgesetzt werden. Durch Erhitzen mit Zinkstaub gelang es nun leicht diesem Körper, der der Phenylsäure entspricht, auch den letzten Sauerstoff zu entziehen, und so das Indol C_8H_7N darzustellen, welches die Muttersubstanz der Indigogruppe ist. Wie nämlich die Kohlenwasserstoffe den Ausgangspunkt bilden für die entsprechenden Alkohole, Aldehyde und Säuren, so ist das Indol der Ausgangspunkt für die ganze Indigogruppe, wie man aus folgender Tabelle sieht:

NC_8H_7	Indol
$NC_8H_6(HO)$	Oxindol
$NC_8H_5(HO)_2$	Dioxindol (Hydrindinsäure)
$NC_8H_4(HO)_3$	Trioxindol (Isatinsäure)
$NC_8H_4O''(HO)$	Isatin
NC_8H_5O''	Indigblau.

In seinen Eigenschaften steht das Indol dem Naphthylamin nahe; es riecht genau ebenso, destillirt bei hoher Temperatur unzersetzt und verdichtet sich zu einem krystallinisch erstarrenden Oele. Sehr characteristisch ist die kirschrothe Färbung, welche es einem mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspane ertheilt. *(Monatsber. der Berl. Akad. S. 527. Juli 1866.)*

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 68. Neue Folge. 11. Jahrg. 12. December 1866.

Inhalt. Ueber Synthesen des Guanidins, von A. W. Hofmann. — Ueber ein verbessertes Verfahren zur Darstellung des Diazo-Amidobenzols, von C. A. Martius. — Kent's Röstverfahren für Gold- und Silbererze, nach A. Arents. — Beobachtungen über Benzoin, von N. Zinin. — Ueber Kesselstein, von Haass. — Zymotechnische Mittheilungen, von Dr. Joh. Carl Lehmer.

Ueber Synthesen des Guanidins,

von A. W. Hofmann.

Vor nahezu zwanzig Jahren hat der Verf. bei der Einwirkung des Chlorcyans auf das Anilin einen Körper, das *Melanilin* (*Centralbl. 1849. S. 17*) erhalten, welcher, der Zeit nach, Ausgangspunkt einer sehr merkwürdigen Reihe von einsäurigen Triaminen geworden ist. Das Melanilin, ursprünglich als ein Diamin, als *Cyandiphenyldiamin* angesprochen, lässt sich auch von 3 Mol. Ammoniak ableiten, in denen 2 At. Wasserstoff durch Phenyl vertreten sind; es stellt sich alsdann als ein Triamin, als *Carbodiphenyltriamin* dar, in welchem die 3 Ammoniakmoleküle durch die Gegenwart eines vierwerthigen Kohlenstoffatoms zusammengehalten werden.

Dem Melanilin schloss sich später das von Dessaignes (*Centralbl. 1856. S. 17*) bei der Oxydation des Kreatins erhaltene Methyluramin an. In dieselbe Reihe gehören ferner das bei der Einwirkung des Kohlenstoffchlorids auf Anilin erhaltene *Carbotriphenyldiamin* (*Ctrbl. 1858. S. 863*), sowie die entsprechende Aethylverbindung, das *Carbotriäthyltriamin* (*Compt. rnd. T. 47. p. 453*), welche sich bei der Behandlung des Natriumäthylats mit cyansaurem oder cyanursaurem Aethyl bildet. Seiner Zusammensetzung nach das interessanteste Glied dieser Reihe ist aber jedenfalls das von A. Strecker bei der Behandlung von Guanin mit oxydirenden Substanzen gebildete Guanidin, insofern in diesem Körper die drei Ammoniakmoleküle ohne Gegenwart substituirender Atomgruppen, welche seine Constitution verschleiern könnten, durch

das Kohlenstoffatom verkettet sind. Die Beziehungen aller dieser Körper zu dem dreifachen Ammoniaktypus erhellt durch einen Blick auf folgende Formeln:

Dreifacher Ammoniaktypus	H_3 H_3 H_3	N_3
Carbotriamin (Guanidin)	C^{IV} H_3 H_2	N_3
Carbomethyltriamin (Methyluramin, Methylguanidin)	C^{IV} (CH_3) H_4	N_3
Carbodiphenyltriamin (Melanilin, Diphenylguanidin)	C^{IV} $(C_6H_5)_2$ H_3	N_3
Carbotriphenyltriamin (Triphenylguanidin)	C^{IV} $(C_6H_5)_3$ H_2	N_3
Carbotriäthyltriamin (Triäthylguanidin)	C^{IV} $(C_2H_5)_3$ H_2	N_3

Der Gedanke lag nahe, das Guanidin, welches durch die schöne Arbeit von Strecker mit einer Reihe der interessantesten Verbindungen in nächste Beziehung gesetzt worden ist, *mutatis mutandis* nach einem der Verfahren darzustellen, welche die von ihm ableitbaren Verbindungen geliefert hatten.

Als der Verf. vor einiger Zeit das in obiger Tabelle letztgenannte Carbotriäthyltriamin beschrieb (am angeführten Orte), machte er bereits darauf aufmerksam, dass sich das Guanidin wahrscheinlich aus der Cyanursäure oder aus dem Biuret werde erhalten lassen, gerade wie der triäthylirte Körper aus dem cyanursauren Aethyl oder dem von diesem abgeleiteten, von Habich und Limpricht (*Ann. Chem. Ph. Bd. 109. S. 104*) entdeckten indifferenten Zwischenproducte, dem Triäthylbiuret, entsteht.

Cyanursaures Aethyl	$C_3(C_2H_5)_3N_3O_3$	Cyanursäure	$C_3H_3N_3O_3$
Triäthylbiuret	$C_2H_2(C_2H_5)_3N_3O_2$	Biuret	$C_2H_5N_3O_2$
Carbotriäthyltriamin	$C_2H_4(C_2H_5)_3N_3O$	Guanidin	$C\,H_7N_3O$

Diese Anschauung ist denn auch seitdem durch den Versuch bestätigt worden, insofern Finckh (*Ann. Chem. Ph. Bd. 124. S. 331*) nachgewiesen hat, dass sich das Biuret in der That in Guanidin überführen lässt.

Der Verf. hat sich in neuester Zeit ebenfalls wieder mit Versuchen über die Bildung des Guanidins beschäftigt, und ist bei dieser Gelegenheit zu folgenden Beobachtungen gelangt.

Das Guanidin, obwohl zuerst in einem ziemlich complicirten Processe beobachtet, ist gleichwohl ein Körper von ausserordentlich ein-

facher Zusammensetzung. Nicht mehr als ein Atom Kohlenstoff in seinem Molekül enthaltend, steht diese Base auf der unsicheren Grenzlinie zwischen den Verbindungen der organischen und unorganischen Natur. Das Molekül des Guanidins enthält die Elemente von 1 Mol. Kohlensäure + 3 Mol. Ammoniak — 1 Mol. Wasser.

$$CO_2 + 3H_3N - H_2O = \underset{\text{Guanidin.}}{CH_5N_3, H_2O}$$

Nun gelingt es allerdings sehr leicht, das Molekül des Guanidins unter Zuführung eines Wassermoleküls im Sinne obiger Gleichung in Kohlensäure und Ammoniak zu spalten, allein die Aussicht, Kohlensäure und Ammoniak unter Ausscheidung von Wasser in Guanidin zu verwandeln, war in der That eine sehr geringe. Der Verf. hat daher nur wenige Versuche in dieser Richtung angestellt, zumal die Anwendung der Chlorverbindung des Kohlenstoffs einen weit schnelleren Erfolg versprach. Hier lagen die bestimmtesten Analogien vor. Die Einwirkung des Kohlenstoffchlorids auf das phenylirte Ammoniak, das Anilin, hatte das triphenylirte Guanidin, das Carbotriphenyltriamin, geliefert; indem der Verf. statt des Anilins Ammoniak auf Kohlenstoffchlorid einwirken liess, durfte die Bildung des Guanidins, des Carbotriamins selbst, mit Sicherheit erwartet werden.

$$\underset{\text{Chlorkohlenstoff}}{CCl_4} + 3H_3N = \underset{\text{Guanidin.}}{CH_5N_3, HCl} + \underset{\text{Chlorwasserstoffs.}}{3HCl}$$

Der Versuch hat die Erwartungen nicht bestätigt. Der Verf. ist nicht im Stande gewesen, durch die Behandlung des Chlorkohlenstoffs mit Ammoniak das Guanidin zu erhalten. Trotz mannigfaltiger Abänderungen des Versuchs hat er bis jetzt in dieser Reaction Guanidin nicht beobachten können. Lässt man eine wässrige Lösung von Ammoniak auf Chlorkohlenstoff einwirken, so erfolgt die Reaction erst bei sehr hoher Temperatur, und das möglicherweise ephemer gebildete Guanidin geht wahrscheinlich unter Wasseraufnahme alsbald in Kohlensäure und Ammoniak über. Wendet man eine alkoholische Lösung von Ammoniak an, so erfolgt die Einwirkung bei viel niedrigerer Temperatur. Nach zehnstündiger Digestion mit alkoholischem Ammoniak ist jede Spur von Chlorkohlenstoff verschwunden; allein die Umbildung ist eine complicirte, an der sich die Elemente des Alkohols betheiligen; es entstehen braune, harzige Producte und die Bildung von Guanidin, welche, man kann kaum daran zweifeln, unter günstigen Bedingungen bei dem Zusammentreffen von Chlorkohlenstoff und Ammoniak erfolgen muss, konnte auch hier nicht nachgewiesen werden.

Der Versuch gelingt aber ohne Schwierigkeit, wenn man statt des Chlorkohlenstoffs einen demselben ganz nahestehenden Körper, das von Stenhouse entdeckte Chlorpikrin* auf das Ammoniak ein-

* Die Darstellung des Chlorpikrins in grösseren Quantitäten gelingt ohne Schwierigkeit, wenn man in folgender Weise verfährt. 45,0 Kilo frisch bereiteten Chlorkalks, mit kaltem Wasser zu einem dicken Brei angerührt, werden in

wirken lässt. Man kann das Chlorpikrin als Chlorkohlenstoff betrachten, in welchem 1 Atom Chlor vertreten ist durch die Atomgruppe NO_2, und es durfte demnach erwartet werden, dass die Einwirkung des Ammoniaks eine vollkommen ähnliche Umwandlung veranlassen werde, wie sie die Theorie mit dem Chlorkohlenstoff in Aussicht gestellt hatte, mit dem Unterschiede jedoch, dass sich aus dem Chlorpikrinmolekülе neben dem chlorwasserstoffsauren Guanidin nicht 3, sondern 2 Mol. Chlorwasserstoffsäure und 1 Mol. salpetrige Säure abscheiden müssten

$$\underset{\text{Chlorpikrin}}{CCl_3NO_2} + 3H_3N = \underset{\text{Chlorwasserstoffs. Guanidin.}}{CH_5N_3, HCl} + 2HCl + HNO_2$$

Chlorpikrin kann mit wässrigem Ammoniak Tage lang digerirt werden, ohne eine merkliche Veränderung zu zeigen. Bei 160° vollendet sich die Reaction in wenig Stunden, und zwar genau im Sinne der obigen Gleichung. Allein die salpetrige Säure erleidet bei dieser Temperatur mit dem überschüssigen Ammoniak die bekannte Zersetzung:

$$HNO_2 + H_3N = 2H_2O + 2N.$$

In Folge des enormen Gasdruckes, welchen die Stickstoffentwickelung bedingt, werden die meisten Röhren schon während der Digestion zerschmettert; diejenigen, welche den Druck ausgehalten haben, müssen mit der grössten Vorsicht vor der Lampe geöffnet werden, und explodiren nicht selten noch in dem Augenblicke, in dem sich die Röhre aufbläst. Es wurde deshalb versucht, die Reaction durch Zusatz von Alkohol zu erleichtern. Eine Lösung von Chlorpikrin in alkoholischem Ammoniak verwandelt sich schon bei 100°, aber langsam. Die Flüssigkeit nimmt eine gelbe Farbe an, und nach 48 Stunden haben sich Krystalle abgesetzt, die man unschwer als Salmiak erkennt. Man lässt nunmehr erkalten und öffnet die Röhren vor der Lampe, um den selbst unter diesen Umständen entwickelten Stickstoff entweichen zu lassen. Nach sechs bis acht Tagen ist die Einwirkung vollendet, beim Oeffnen der Röhre ist der furchtbare Geruch des Chlorpikrins verschwunden, und die Flüssigkeit lässt sich mit Wasser mischen, ohne getrübt zu werden.

Die von den reichlich ausgeschiedenen Salmiakkrystallen ge-

---

verhältnissmässig geräumigen, in kaltem Wasser stehenden und mit Helm und Kühlschlange verbundenen Destillirblase von Steinzeug mit einer auf 30° erwärmten gesättigten Lösung von 4,5 Kilo Pikrinsäure versetzt, und beide mittels eines Stabes gemischt. Nach wenigen Augenblicken tritt eine gewaltige Reaction ein; die freiwerdende Wärme treibt den grössten Theil des gebildeten Chlorpikrins in die Vorlage über, welche, um das Entweichen nicht verdichteter Chlorpikrindämpfe in das Laboratorium zu verhindern, mit einer nach dem Schornsteine führenden Abzugsröhre verbunden ist. Sobald die erste Einwirkung vorüber ist, erhitzt man das Wasserbad, in welchem die Blase steht, zum Sieden, um das noch zurückgebliebene Chlorpikrin vollständig überzudestilliren. Die Ausbeute an Chlorpikrin beträgt 114 p. c. der angewandten Pikrinsäure.

Es mag hier auch bemerkt werden, dass der Siedepunkt des Chlorpikrins, welcher von Stenhouse zu 120° angegeben ist, etwas niedriger, nämlich 112°, gefunden wurde.

trennte stark ammoniakalische Flüssigkeit enthält neben Chlorwasserstoffsaurem Guanidin noch eine erhebliche Menge von Salmiak und salpetrigsaurem Ammoniak. Mit Schwefelsäure angesäuert in eine iodkaliumhaltige Stärkelösung gegossen, bewirkt sie alsbald eine tiefblaue Färbung. Zur Darstellung des Guanidins in reinem Zustande wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingetrocknet und der krystallinische Rückstand mit absolutem Alkohol erschöpft. Es blieb wieder Salmiak ungelöst, und die Lösung liess nunmehr beim weiteren Eindampfen ein zerfliessliches Salz zurück, das chlorwasserstoffsaure Guanidin in nahezu reinem Zustande.

Um Spuren noch vorhandenen Ammoniaks zu entfernen, wurde die Base durch Silberoxyd in Freiheit gesetzt, und bis zur völligen Entfernung des Ammoniaks auf dem Wasserbade oder unter der Luftpumpe stehen gelassen. Die stark alkalische, aus der Luft schnell Kohlensäure anziehende Flüssigkeit wurde alsdann mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und mit Platinchlorid versetzt. Die prachtvollen, sehr löslichen, rubinrothen Prismen, welche nach einiger Zeit auskrystallisirten, gaben bei der Analyse die Formel

$$2\,[CH_5N_3,\,HCl],\,PtCl_4$$

welche nachstehende Werthe verlangt:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C	4,5	4,44	—
H	2,3	2,40	—
N	15,8	—	—
Pt	37,3	—	37,36
Cl	40,1	—	—
	100,0		

Der Verf. hatte gehofft, auf diese Weise grössere Mengen des aus mehr als einem Grunde interessanten Guanidins darstellen zu können. Allein die langsame Verwandlung sowie die Spaltung des gleichzeitig gebildeten salpetrigsauren Ammoniums in gasförmige Producte erschweren den Process. Die Ausbeute ist überdies nicht einmal die von der Theorie angedeutete. Unter Wasseraufnahme verwandelt sich ein Theil des gebildeten Guanidins in Kohlensäure und Ammoniak. In dem oberen Theile der Digestionsröhren zeigte sich nach dem Erkalten stets ein leichter Anflug von kohlensaurem Ammoniak.

Um die Entwickelung des Stickstoffs zu vermeiden, hat der Verf. den interessanten Aether dargestellt, welchen Bassett durch die Einwirkung des Natriums auf eine alkoholische Lösung von Chlorpikrin erhalten hat. Dieser Aether, den man nach Odling's glücklich gewählter Bezeichnungsweise als *orthokohlensaures Aethyl* (*Orthocarbonate of Ethyle*) ansprechen darf, konnte sich durch die Einwirkung des Ammoniaks ebenfalls in Guanidin verwandeln.

$$\underset{\text{Orthokohlensaures Aethyl}}{C(C_2H_5)_4O_4} + 3\,H_3N + H_2O = \underset{\text{Guanidin}}{CH_5N,H_2O} + 4\,\underset{\text{Alkohol}}{[C_2H_5,HO]}$$

Der Versuch hat auch diese Voraussetzung bestätigt. Bei 100° wirken Orthocarbonat und wässriges Ammoniak nicht auf einander ein, bei 150° aber ist die Zersetzung in kurzer Zeit vollendet. Die klare Flüssigkeit liefert beim Verdampfen eine stark alkalische, bei 100° nicht flüchtige Substanz. Nach dem Verjagen des Ammoniaks wurde die Base mit Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid versetzt. Das sich hierbei ausscheidende Salz hatte alle Eigenschaften der Platindoppelverbindung des Guanidins. Die Formel

$$2\,[CH_5N_3, HCl], PtCl_4$$

ergab:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
Platin-Procente	37,4	37,24	37,40

Die Ausbeute ist aber auch in diesem Falle gering, insofern das freie Guanidin noch grössere Neigung zeigt in Kohlensäure und Ammoniak überzugehen, als das an Säuren gebundene. Ueberdies ist die Ueberführung des Chlorpikrins in Aethylorthocarbonat langwierig und kostspielig, so dass auch diese Methode für die Darstellung grösserer Mengen von Guanidin nicht zu empfehlen ist.

Die Verwandlnng des Chlorpikrins und des orthokohlensauren Aethyls in Guanidin dürfte vielleicht Veranlassung geben, das Verhalten einiger analoger Verbindungen anderer Elemente gegen das Ammoniak zu untersuchen. Man kennt einen dem orthokohlensauren Aethyl entsprechenden Kieselsäureäther,

Orthokohlensaures Aethyl $C(C_2H_5)_4O_4$
Orthokieselsaures Aethyl $Si(C_2H_5)_4O_4$

Unter geeigneten Bedingungen mit Ammoniak behandelt, könnte dieser Körper in ein *siliciumhaltiges Guanidin* übergehen.

Jedenfalls verdient bemerkt zu werden, dass nach der Analyse von Persoz (*Ann. Chim. Phys. T. 44. S. 319*) die Moleküle des Chlorsiliciums und des Chlortitans nicht weniger als sechs Moleküle Ammoniak fixiren. Die entstehenden weissen, durch Wasser leider zersetzbaren Verbindungen lassen sich betrachten als Gemenge von Salmiak mit den chlorwasserstoffsauren Salzen von Guanidinen, welche Silicium und Titan an der Stelle des Kohlenstoffs enthalten, mithin als *Silico-* und *Titanotriamine* anzusprechen wären:

$$Si^{IV}Cl_4 + 6\,H_3N = 3\,[H_3N, HCl] + S^{IV}H_5N_3, HCl.$$

(*Monatsber. d. Berl. Akad. S. 148. März 1866.*)

Ueber ein verbessertes Verfahren zur Darstellung des Diazo-Amidobenzols,

von C. A. Martius.

Bei Anstellung einer Reihe von Versuchen, deren Resultate der f. einer späteren Mittheilung vorbehält, hatte er grössere Mengen

Diazo-Amidobenzol nöthig, welches er anfänglich nach der von P. Griess beschriebenen Methode bereitete. Diese Methode bietet schon beim Arbeiten mit kleinen Mengen einige Schwierigkeiten dar, denn es ist nicht leicht, die Einwirkung des salpetrigsauren Gases auf das wasserfreie oder in Alkohol gelöste Anilin so zu reguliren, dass die Bildung von Nebenproducten, vor Allem die Bildung des mit dem Diazo-Amidobenzol isomeren Amidodiphenylimid dabei vermieden wird; beim Arbeiten in grösserem Maassstabe aber ist sie gänzlich unbrauchbar, weil in Folge der durch die Reaction bedingten heftigen Wärmeentwickelung gewöhnlich der grösste Theil des angewandten Anilins in harzige Zersetzungsproducte verwandelt wird.

Im Nachstehenden beschreibt der Verf. ein modificirtes Verfahren, nach welchem es gelingt, nicht allein das Diazo-Amidobenzol, sondern überhaupt alle anderen ähnlich zusammengesetzten Verbindungen mit Leichtigkeit und in jeder beliebigen Menge zu bereiten.

Dasselbe gründet sich natürlich ebenfalls auf die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Anilin, es unterscheidet sich aber wesentlich darin von dem Griess'schen, dass man nicht das salpetrigsaure Gas auf wasserfreies oder in Alkohol gelöstes Anilin wirken lässt, sondern vielmehr eine wässrige Lösung eines salpetrigsauren Salzes auf Salze dieser Base.

Man lässt zu dem Zwecke zu trocknem, völlig neutralem, krystallisirtem, chlorwasserstoffsaurem Anilin portionenweise und unter beständigem Umrühren eine auf + 5° abgekühlte, schwach alkalische Lösung von salpetrigsaurem Natron fliessen. Sehr bald beginnt eine heftige Reaction, die Krystalle des chlorwasserstoffsauren Anilins fangen an sich mit einer gelben Schicht von Diazo-Amidobenzol zu überziehen, und endlich gesteht die ganze Masse zu einem gleichförmigen, dicken, citrongelben Brei. Sobald dieser Zeitpunkt erreicht ist, setzt man, um den Brei etwas flüssiger zu machen, noch etwas Nitritlösung zu, bringt ihn dann auf einen Spitzbeutel, wäscht mit kaltem Wasser nach, und befreit endlich das Diazo-Amidobenzol durch Pressen von der anhängenden Mutterlauge. Hat man sorgfältig gearbeitet, so muss alles Anilin in die Diazo-Amidoverbindung übergeführt sein, und die Mutterlauge darf nur Spuren von chlorwasserstoffsaurem Diazobenzol enthalten.

Das Gelingen dieser Operation hängt aber noch ab von der Beachtung einiger Vorsichtsmaassregeln, die hier genau erörtert werden müssen. Vor Allem ist Sorge zu tragen, dass das chlorwasserstoffsaure Anilin vollständig neutral und krystallisirt ist. Die Nitritlösung soll ein specifisches Gewicht von 1,5 haben, und darf höchstens $^1/_2$ p. c. freies Alkali und keine Carbonate enthalten. Man bereitet sie am besten durch Sättigen einer Lösung von kaustischem Natron mit salpetriger Säure. Ferner ist darauf zu achten, dass sowohl die Nitritlösung, wie die während der Operation gebrauchten Gefässe möglichst kalt gehalten werden, und endlich müssen die einzelnen Theile der Operation einander möglichst rasch folgen. Wollte man z. B. nach Zusatz des salpetrigsauren Natrons mit dem Filtriren zögern, so würde

in Folge der leichten Zersetzbarkeit des Diazo-Amidobenzols in Gegenwart von Wasser der grösste Theil der schon gebildeten Verbindung eine weitere Zersetzung erleiden. Bei Inangriffnahme von 5 Kilo chlorwasserstoffsaurem Anilin muss die ganze Operation in 5 bis 6 Minuten beendet sein. Die Menge der zur Bildung des Diazo-Amidobenzols nöthigen Nitritlösung richtet sich selbstverständlich nach ihrem Concentrationsgrade. Es ist jedoch überflüssig, die Stärke derselben zu kennen, da sich der Sättigungspunkt, d. h. der Punkt, bei dem alles Anilin in Diazo-Amidobenzol übergeführt ist, im Verlaufe der Operation selbst zu erkennen giebt. Versuche, das Chlorhydrat durch andere Anilinsalze zu ersetzen, lieferten kein günstiges Resultat. Bei Anwendung des Nitrats findet die Bildung des Diazo-Amidobenzols zu rasch statt, bei Sulphat, Oxalat, Phosphat dagegen zu langsam, in Folge der geringen Löslichkeit dieser Salze in Wasser.

Das nach diesem Verfahren bereitete rohe Diazo-Amidobenzol kann aus Aetherweingeist in citrongelben Blättchen krystallisirt erhalten werden, mit allen Eigenschaften, die ihm von seinem Entdecker beigelegt werden.

Die Chlorhydrate von Toluidin, Cumidin, Naphtylamin und Benzidin liefern bei gleicher Behandlung die diesen Basen entsprechenden Diazo-Amidoverbindungen, ohne dass sich irgend welche Nebenproducte erzeugten, und es kann daher die im Obigen beschriebene Methode als die einfachste zur Darstellung der Diazo-Amidoverbindungen empfohlen werden. (*Monatsber. der Berl. Akad. S. 169. März 1866.*)

Kent's Röstverfahren für Gold- und Silbererze,

nach A. Arents.

Bei den ungeheuren Mineralreichthümern der Vereinigten Staaten Nordamerikas konnte es nicht fehlen, dass die kühnsten Anstrengungen gemacht wurden, sich dieser zum Theil ausserordentlich werthvollen Schätze zu bemächtigen. Mercantilische Unternehmungen nehmen hier den ersten Rang ein; ihnen folgen aber auf dem Fusse die bergmännischen. Doch nur zu oft stellen sich bei Bearbeitung der hiesigen Gruben und in viel erhöhtem Grade bei der Verhüttung ihrer Erze Schwierigkeiten in den Weg, die man in der Altwelt kaum oder gar nicht kennt. In erster Linie sind hier z. B. Höhe der Arbeitslöhne, unzureichende Communicationsmittel und durch letztere theilweise veranlasst, sehr fühlbarer Mangel an Brennmaterialien zu rechnen. (Arbeitslohn pro Tag beträgt $1^1/_2$ Thlr. bei Tagelöhnern, $2—2^1/_2$ Thlr. bei Bergleuten und steigt bis 3 bei Zimmerleuten und Maurern, höher noch bei Eisenarbeitern.) Bei dem Erfindungsgeist des Yankee konnte es wieder nicht fehlen, dass man auch auf dem berg- und hüttenmännischen Felde, zumal in Anbetracht der eben erwähnten Hindernisse, sich in jener Kunst versuchte. Die Gold- und Silbergruben Californiens, Nevadas, Idahos, Arizanas, Colorados u. s. w. riefen manche neue Maschinen und

Processe zur Gewinnung und Zugutemachung ihrer Erze ins Leben, unter Anderem auch die Röstmethode von KENT. Sie soll die Vorbereitung zur europäischen Fässeramalgation sein, wie es bis jetzt das chlorirende Rösten in Flammöfen war. Die Amalgamation ist bis jetzt fast ohne Ausnahme die alleinige Silberextractionsmethode in den oben erwähnten Staaten gewesen, und wird trotz ihrer Mängel vermuthlich noch lange ihr Regiment behaupten. Sollen bessere, schon bewährte Processe in ausgedehnterem Maasse eingeführt werden, so müssen jene Hindernisse aufgehoben und geschickte Hüttenarbeiter herangezogen werden. Vorläufig sind aber jene da, während diese fehlen.

Der Kent'sche Process besteht nun in der Kürze in Folgendem: Pulverisiren des Erzes bis zu einer Feine, wie sie zur Röstung in Flammöfen erforderlich ist, in den hiesigen westlichen Staaten meistens durch Pochwerke bewerkstelligt. Anmengen des Pulvers zu einem steifen Brei mit Kochsalzlösung und Bildung von Kuchen oder Steinen, die dann lufttrocken gemacht und bei Zutritt von Luft bei nicht zu hoher Temperatur gebrannt werden. Die Kuchen werden gröblich zerbrochen, was ziemlich leicht geht, und den Fässern zur Amalgamation übergeben, die nach den bekannten Principien ausgeführt wird. Modificationen und kleine Aenderungen der Apparate bei der hiesigen Ausführung der Amalgation sind theils bekannt, theils zu unwichtig, um erwähnt zu werden. Bei der Gelegenheit eines Besuches im Kent'schen Laboratorium hat Verf. den ganzen Process im Kleinen ausführen sehen. Es wurden folgende Resultate erhalten:

Eine genaue Untersuchung des Quarz und Eisenkies haltigen anzuwendenden Erzes hatte ergeben:

54,28 Dollars* Gold pr. Ton Erz
518,67 „ Silber „ „ „
Summa 572,95 Dollars edle Metalle pr. Ton.

Es waren 6 Pfd. Erz mit 4 Unzen Salz und 24 Unzen Wasser zu einem steifen Teig angeführt, derselbe zu 1 Zoll dicken Kuchen geformt, getrocknet und in einem Windofen unter Zutritt von atmosphärischer Luft bei gelinder Hitze einige Stunden gebrannt, worauf die Kuchen gröblich zerstossen, in einem kleinen Tonnenamalgamationsapparate drei Stunden in derselben Weise wie im Grossen behandelt wurden. Nach Ablassen und Waschen des flüssigen Amalgams wurde dasselbe durch Leinen gepresst, das feste Amalgam geglüht, der Silber-Goldschlamm zu einem Regulus geschmolzen und hernach das Gold vom Silber geschieden. Es ergaben sich:

$3^1/_4$ Grains = 46,63 Dollars Gold pr. Ton
486 „ = 436,38 „ Silber „ „
Summa 483,01 Dollars edle Metalle.

572,95 : 483,01 = 100 : x = 84,3,

* 1 Unze trois Gold wird zu 20 Dollars, 1 Unze trois Silber zu 1,33 Dollar gerechnet, indess variirt beides mit dem Markte.

wonach also 84,3 des ganzen Gehaltes ausgebracht wurden. Das zum Versuche angewandte Erz war eines der am schwierigsten zu behandelnden, indem es viele Unreinigkeiten, als: Arsen, Antimon und andere schädliche Metalle enthielt. Mit qualitativ besseren Erzen sollen bis 98 p. c., einmal nahe 100 p. c. des von der Probe angezeigten Metallgehaltes ausgebracht worden sein. Zu Gunsten des Verfahrens lässt sich bemerken, dass im Grossen bessere Resultate in Anbetracht des Ausbringens damit erreicht werden. Ein mechanischer Verlust beim Brennen, Amalgamiren und Waschen des Amalgams fällt bei Verarbeitung kleiner, verhältnissmässig unbedeutender Mengen mehr als bei der Behandlung grosser Quantitäten in die Waagschale.

Der Vorschlag Kent's zur Ausführung des Planes ist folgender: Pulverisiren des Erzes mit Anwendung von Steinbrechmaschinen etc.; Verarbeitung des Pulvers in einer amerikanischen Barnsteinmaschine auf Steine von der Grösse und Form der Barnsteine. Es werden 3 p. c. der Erzmenge an Kochsalz und so viel Wasser hinzugefügt, dass eine dem Thone, wie er zur Barnsteinfabrication angewandt wird, gleiche Consistenz erfolgt. Diese Maschine fabricirt 10,000 Barnsteine per Arbeitsschicht von 10 Stunden, was eine Erzmenge von durchschnittlich 30 Tons repräsentirt. Zu ihrer Bedienung erfordert die Maschine eine Pferdekraft, 1 Barnsteinmacher, 2 Abträger und 1 Aufgeber, wobei vorausgesetzt ist, dass die Materialien sich in der Nähe der Maschine befinden. Diese gefertigten Steine werden lufttrocken gemacht, dann in einem niedrigen Schachtofen mit horizontalem Roste als Boden, einer Art Stadel oder Kiln, so aufgeschichtet, dass die oxydirend wirkenden heissen Gase sie überall bestreichen können. Die Kilns sollen eine Capacität von 10,000 Steinen haben. Das nöthige Holz für das Gaarbrennen einer Ofenfüllung soll etwa 3 cords = 384 Cubikfuss Scheitholz, die Dauer des Brandes 12 Stunden betragen. Die Temperatur beim Brennen soll unterhalb des Schmelzpunktes des Bleiglanzes bleiben. Die gröblich gebrannten zerbrochenen Steine sind zum Chargiren des Amalgamationsapparates geeignet. Dass Gold vererzt und selbst mit Schwefel vererzt, namentlich in den Vereinigten Staaten vorkommt, ist durch viele Belege zur Gewissheit geworden. Wenigstens lässt sich der Goldgehalt vieler Erze nicht durch directe Behandlung des gepulverten Erzes mit Quecksilber ausziehen. Auch für solche Erze soll die hier erwähnte Methode, wie schon aus dem oben angeführten Beispiele ersichtlich, angewandt werden. Schwefel, Arsen etc. solcher Erze sollen weggeröstet, die unedlen Metalle in in Wasser lösliche Chloride verwandelt, das Gold aber im freien Zustande zurückgelassen werden. Die Behandlung des auf die angegebene Weise gerösteten Erzes mit Quecksilber und Wasser soll nur $1^1/_2$ Stunden in Anspruch nehmen, dabei die Chloride im Wasser gelöst und die Goldstäubchen im Quecksilber erhalten werden.

Mit dieser Methode beabsichtigt Kent weniger eine bessere, als eine bei Weitem billigere und unter den gegenwärtigen Umständen für die Vereinigten Staaten prakticablere Abröstung und Chlorirung der Erze, wenn mit dem Flammofenrösten verglichen, zu erzielen. Die

Vortheile möchten darin bestehen: dass durch die Behandlung des Erzes mit Salzlauge und spätere Trocknung derselben jedes feinste Partikelchen mit dem Salze in innige Berührung kommt; dass die theuren Flammöfen und Schornsteine, kostspielig sowohl im Aufbau, als in der Unterhaltung wegfallen; dass geschickte Arbeiter unnöthig, daher bedeutende Arbeitslöhne gespart werden; dass geringe Gezähkosten und schwacher Salzverbrauch eintritt; dass Verluste durch Flugstaubbildung und nochmaliges Mahlen des gerösteten Erzes vermieden werden; und endlich, dass man ungeheure Mengen Erz in kurzer Zeit abrösten kann, die Kilns, wie die Barnsteinmaschinen aber ihrer höchst einfachen Construction aus billigem Material wegen nur ganz geringe Kosten verursachen.

Dass der Process auch seine Schattenseiten hat, ist nicht zu verkennen. Obgleich das Salz Erzpulver fester verkittet, als man glauben sollte, obgleich die Steine vor wie nach dem Brennen eine ziemliche Härte haben, so erreicht sie doch lange nicht die der Barnsteine, und fragt es sich sehr, ob die untersten Reihen Steine im Ofen nicht unter der Last der oberen zerdrückt werden und so ein Aufhören des Brandes erfolgt, wenn er kaum begonnen hat. Dazu kommt noch, dass gar oft im Laboratorium ausgezeichnete Resultate erhalten werden, die Ausführung im Grossen aber an gar nicht vorhergesehenen Umständen scheitert. Dies Verfahren wurde Kent am 5. November 1864 für die Vereinigten Staaten patentirt. Seit einiger Zeit haben sich mehrere Compagnieen das Recht der Anwendung desselben auf ihren Werken in Nevada und Idaho erkauft, die bald den praktischen Werth oder Unwerth der Methode darthun werden. — Die in Vorstehendem erwähnten Maasse und Gewichte sind, wie kaum bemerkt zu werden braucht, englische. (*Berg- u. Hüttenm. Zeitung 1866. S. 293.*)

Beobachtungen über Benzoin,

von N. Zinin.

Bekanntlich geben Benzil und Benzoin beim Kochen mit einer alkoholischen Kalilösung das Kalisalz der Benzilsäure; bei dieser Reaction ist keine Bildung von Nebenproducten bemerkbar, mit Ausnahme einer kleinen Menge eines harzartigen Körpers. Für das Benzil kann der Process durch die Gleichung

$$C_{14}H_{10}O_2 + KHO = C_{14}H_{11}KO_3$$

ausgedrückt werden, die Gleichung für das Benzoin zeigt aber einen Ueberschuss von Wasserstoff:

$$C_{14}H_{12}O_2 + KHO = C_{14}H_{11}KO_3 + H_2.$$

Dieser Wasserstoff wird während der Bildung des Kalisalzes beim Zutritte der Luft von dabei absorbirtem Sauerstoffe in Wasser übergeführt; es blieb aber die Frage zu beantworten, was bei der Einwirkung

einer alkoholischen Kalilösung auf das Benzoin in einem verschlossenen Gefässe bei Ausschluss der Luft geschehen wird.

Zur Lösung dieser Frage brachte der Verf. ein an einem Ende zugeschmolzenes und an dem anderen Ende in einen ungefähr 2 Mm. weiten Kanal ausgezogenes Glasrohr 30 Grm. Benzoin, übergoss dieses mit soviel 93procent. Alkohol, dass es ganz damit benetzt wurde, und noch eine Schicht von 2 Centimeter darüber stand, und trug nun durch einen Trichter, dessen langes Rohr bis in den Alkohol reichte, eine Auflösung von 10 Grm. Aetzkali in 30—35 Grm. desselben Alkohols ein, worauf noch so viel Alkohol obenauf gegossen wurde, dass die ganze Menge desselben 60—65 Grm. betrug, und in dem Rohre, das verengerte Ende ungerechnet, noch ein leerer Raum von 10 Centimeter blieb. Nun wurde das verengerte Ende in eine feine Spitze ausgezogen, dann die oberste Schicht des Alkohols gekocht, um die Luft auszutreiben, und während des Kochens die Spitze zugeschmolzen. Als nun nach dem Erkalten der Inhalt des Rohres bis zur gleichmässigen Mischung durchgeschüttelt wurde, nahm das Gemenge eine ziemlich dunkle, grünlichgelbbraune Farbe an, das Benzoin löste sich bei gelindem Erwärmen grösstentheils auf, besonders wenn es in fein zerriebenem Zustande angewendet worden war; bald nachher aber änderte sich die Farbe der Flüssigkeit in eine mehr rothbraune um, und endlich gestand letztere gänzlich zu einer fast gallertartigen Masse. Wenn man nun ein solches Rohr 24 Stunden stehen lässt und dann öffnet, so findet man darin fast nur unverändertes Benzoin; erhitzt man es aber 15 Stunden lang bis + 120—130°, oder 5 Stunden lang bis + 160—170°, so findet man in dem heissen Rohre eine röthlichgelbe Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer mit einem schuppigen Körper erfüllten Masse gesteht. Bricht man das dünne Ende des Rohres unter Wasser ab, so steigt das Wasser in das Rohr hinein und erfüllt es beinahe gänzlich; schmelzt man das Rohr wieder zu, und schüttelt die Masse durch, so löst sich die ganze feste Masse in dem Wasser zu einer gelben Flüssigkeit auf. Oeffnet man nun das Rohr wieder, giesst den Inhalt desselben von dem, aus einer kleinen Menge Kieselsäure bestehenden Ungelösten ab, und vermischt ihn nun mit ungefähr seinem sechsfachen Volumen Wasser, so trübt sich das Gemenge, und setzt einen ölartigen, gelblichen oder orangefarbenen Körper ab, welcher sich bald in eine feste krystallinische Masse verwandelt, während die über ihm stehende Flüssigkeit sich mit fast vollkommen farblosen, blättrigen und nadelförmigen Krystallen erfüllt. Durch Filtriren der Flüssigkeit und Trocknen der ganzen festen Ausscheidung zwischen Fliesspapier erhielt der Verf. ungefähr 13 Grm. krystallinische Substanz, welche grösstentheils aus Hydrobenzoin bestand, aber auch nadelförmige Krystalle enthielt, welche in allen ihren Eigenschaften den von Claus bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine ätherische Lösung von Bittermandelöl erhaltenen ähnlich waren. Das Papier, zwischen dem die krystallinische Masse gepresst worden war, hatte etwas harzartige und ölige Substanz eingesogen, von denen letztere den Geruch des Benzylalkohols zeigte. Beim Destilliren der von

den Krystallen abfiltrirten Flüssigkeit erhielt der Verf., wenn er den zuerst übergehenden Alkohol besonders auffing und die Vorlage wechselte, wenn das Destillat sich zu trüben anfing, in letzterem ein wenig der oben erwähnten nadelförmigen Krystalle, und die im Destillirapparate zurückbleibende Flüssigkeit enthielt zuweilen schuppige, in Wasser unlösliche und in Alkohol sehr schwer lösliche Krystalle (bis 0,7 Grm.). Die Bildung dieser Schuppen beobachtete der Verf. nur dann, wenn das Rohr schnell zu einer sehr hohen Temperatur erhitzt worden war. Aus der wässrigen alkalischen Flüssigkeit fällte Salzsäure neben etwas Kieselsäure ungefähr 13 Grm. eines in Alkohol löslichen Körpers; ein Theil davon löste sich in wässrigem Ammoniak, und aus dieser Lösung fällten Säuren ungefähr 8 Grm. eines alle Eigenschaften der Benzilsäure besitzenden Körpers, dem jederzeit eine kleine Menge Benzoësäure beigemengt war, wenn der Versuch, wie eben beschrieben, ausgeführt worden war, ohne dass die Erhitzung zu schnell und zu stark gewesen war. Das in Ammoniak Unlösliche erwies sich als ein nadelförmiger Körper, gemengt mit einer kleinen Menge eines den Geruch des Benzylalkohols besitzenden Oeles.

Die Trennung des Hydrobenzoins von den Nadeln und dem ölartigen Körper ist in Folge seiner leichten Krystallisationsfähigkeit aus Aether und Alkohol nicht schwer. Vollkommen reine rhombische Tafeln dieses Körpers wurden der Einwirkung von schwacher Salpetersäure unterworfen, und verwandelten sich dadurch in Benzoin. Der bei + 136° liegende Schmelzpunkt derselben sowohl, als auch ihre Analyse bestätigten die Identität des so gewonnenen Hydrobenzoins mit dem aus einer alkoholischen Lösung von Bittermandelöl durch die Einwirkung von Zink und Salzsäure dargestellten.

Die Hauptproducte der Einwirkung einer alkoholischen Kalilösung auf das Benzoin beim Ausschlusse der Luft in einem geschlossenen Raume und erhöhter Temperatur sind also: Benzilsäure, Hydrobenzoin und die nadelförmigen, von Claus beschriebenen Krystalle. Die übrigen Producte bilden sich nur in unbedeutender Menge und nicht jedesmal.

Da dem Verf. eine grosse Menge Bittermandelöl zur Disposition steht, so glaubt er, dass es nicht ohne Interesse sein dürfte, das Benzoin und seine Derivate genauer zu studiren, um einige bei seinen früheren Arbeiten mit diesem Körper noch unentschieden gebliebene Fragen zu lösen und seine Natur näher zu erörtern. Jetzt führt er nur eine interessante Thatsache an: das Zerfallen des Benzoins durch die Einwirkung von Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre in Benzil und einen farblosen Körper, welcher in Aether und Alkohol sehr schwer löslich ist, aus letzterem aber gut krystallisirt erhalten werden kann. Verf. beschäftigt sich gegenwärtig mit der Untersuchung dieses Körpers, sowie auch mit den Producten der Nitrirung des Benzils, und hofft bald die Resultate dieser Arbeit vorlegen zu können. (*Bull. de l'Acad. Imp. de St. Pétersb. T. 10. p. 153.*

Kleine Mittheilungen.

Ueber Kesselstein, von Haass. — Von verschiedenen Seiten wird den Dampfkesselbesitzern Chlorbarium als untrügliches Mittel gegen Kesselsteinbildung empfohlen, ohne Rücksicht auf den Gehalt des Wassers an den verschiedenen bei der Kesselsteinbildung betheiligten Substanzen. Chlorbarium kann aus dem Wasser blos den Gyps abscheiden; wo also blos Gyps im Wasser gelöst ist, oder wo er gegenüber dem kohlensauren Kalke in überwiegender Menge vorhanden ist, da wird allerdings Chlorbarium gute Dienste leisten; wo aber der kohlensaure Kalk vorherrscht, da bringt dies Mittel keine Hülfe, es findet Kesselsteinbildung statt, so gut wie wenn dem Wasser gar nichts zugesetzt worden wäre. Ein in jüngster Zeit dem Verf. bekannt gewordener Fall bestätigt dies in auffallender Weise. Ein grosser Röhrenkessel von 700 □Fuss Heizfläche war nach verhältnissmässig kurzer Zeit nicht blos an der Kesselwandung mit einer dicken Schicht eines sehr dichten Kesselsteines bedeckt, sondern es hatte sich auch zwischen den Siederöhren ein etwas leichterer Kesselstein in solcher Menge abgesetzt, dass derselbe den Raum zwischen den Röhren fast vollständig ausfüllte, und doch war immer mit grosser Sorgfalt Chlorbarium in genügender Menge in den Kessel gebracht worden. Die chemische Untersuchung zeigte denn auch, dass der Kesselstein der Hauptsache nach aus kohlensaurem Kalke bestand, nur der kleinere Theil war schwefelsaurer Baryt, durch gegenseitige Zersetzung von Gyps und Chlorbarium entstanden; und zwar enthielt der Kesselstein von den Wandungen 9,5, der zwischen den Heizröhren 21,5 p. c. schwefelsauren Baryt. Das Speisewasser selbst enthielt in 100,000 Theilen 22,8 Th. kohlensauren Kalk und nur 2,1 Th. Gyps, also sehr wenig Gyps neben viel kohlensaurem Kalke, woraus es sich erklärt, dass trotz der Anwendung von Chlorbarium sich Kesselstein bilden konnte. Da der Kessel auf mechanischem Wege nicht gereinigt werden konnte, wandte man verdünnte Salzsäure in mehreren aufeinanderfolgenden Operationen an, wobei sich trotz der grossen dazu verwendeten Menge Säure (ca. 6 Ctr.) durchaus keine nachtheilige Einwirkung auf das Kesselblech bemerklich machte, und man entschloss sich nun zur Anwendung von Soda, um nicht blos den Gyps, sondern auch den kohlensauren Kalk aus dem Wasser abzuscheiden und so die fernere Bildung von Kesselstein unmöglich zu machen. Zu diesem Zwecke wurden zwei Bassins angelegt, von denen jedes 45 würtembergische Eimer fasst, das ist die auf 3 Tage nothwendige Wassermenge. Auf jedes Bassin kommen $7^1/_2$—8 Pfd. calcinirte Soda, und während der Inhalt des einen zum Speisen benützt wird, hat sich das andere vollständig geklärt. Diese Behandlungsart ist nun schon einige Monate im Gange und von einem nachtheiligen Einflusse, den, wie Einige beobachtet haben wollen, die Soda auf den Kessel ausübe, sind nicht die geringsten Spuren zu entdecken. Der Kessel hat sich bis jetzt nicht blos vollständig dicht gehalten, sondern es ist auch keine Kesselsteinbildung mehr zu bemerken. Ausserdem ist der Kohlenverbrauch von 30 Ctr. täglich auf 20 Ctr. gefallen. — Als Curiosum sei eine Stelle aus einem Briefe des Besitzers obigen Kessels hier angeführt. „Unser Reservekessel (250 □Fuss Heizfläche) war an den Wandungen über und über mit einer harten Kruste von Kesselstein überzogen, die sonst immer herausgemeisselt werden musste. Vorige Woche wurde er $1^1/_2$ Tage geheizt und benützt, und hiernach abgelassen; nun zeigte sich, dass die Kruste verschwunden und dafür ein tüchtiger Haufen Schlamm sich gebildet hatte. Der Kessel wurde also in $1^1/_2$ Tage durch unser neues Soda haltendes Speisewasser auf die beste und bequemste Weise gereinigt. Chlorbarium kam nie in diesen Kessel. Der Schlamm führt gar keine Stückchen bei sich, sondern ist getrocknet das feinste Pulver.“ Diese Erscheinung kann wohl nur so erklärt werden, dass durch das Kochen mit sodahaltendem Wasser der Gyps des Kesselsteins in kohlensauren Kalk übergeführt wurde und so der ganze Kesselstein seinen Zusammenhang verlor. Wenn auch nicht in allen, so doch in manchen Fällen von Kesselsteinbildung könnte dieses Mittel gute Dienste thun, und vielleicht entschliesst sich der eine oder andere Kesselbesitzer zu diesem so billigen Versuche. *(Würtemb. Gewerbebl., durch Berg- u. Hüttm. Zeitung. 1866. S. 291.*

Zymotechnische Mittheilungen, von Dr. Joh. Carl Lermer. 1. **Einfluss des Hopfens auf die unorganischen Bestandtheile der Würze.** 72 bairische Eimer Lagerbier aus 12 bairischen Scheffeln Malz und 26 Pfd. Hopfen

bereitet, enthalten im Ganzen 11,49 Kilogrm. Aschenbestandtheile, und durch den Hopfen 295 Grm., d. i. etwa 2,57 p. c., zugeführt. Es sind namentlich Chlornatrium, Alkalien, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Kohlensäure, die der Hopfen an die Würze abgiebt, in viel geringeren Graden Magnesia; Kalk wurde der Würze sogar entzogen.

2. Gehalt des mit Würze gekochten Hopfens an letzterer. Nach dem Abziehen der Würze halten die Hopfendolden noch eine nicht unbeträchtliche Menge Würze zurück, welche für den Brauprocess verloren geht, und zwar bei dem unter 1. angeführten Beispiele auf Grund eines directen Versuchs berechnet, die 26 Pfd. Hopfen 91,2 bairische Pfd. Würze, was mit dem Gesammtquantum des erzeugten Bieres verglichen einen Verlust von etwas über 1 p. c. entspricht.

3. Zusammensetzung des Biersteins. An den Würzeleitungsröhren, und vornehmlich an den Wandungen der Kühlschiffe, setzt sich mit der Zeit eine Kruste ab, welche der Verf. analysirte. Diese bestand aus:

Kalk	25,519
Magnesia	0,140
Kupferoxyd	0,062
Eisenoxyd	0,930
Phosphorsäure	0,218
Kieselsäure	0,374
	29,243

Der Kupfergehalt rührt wahrscheinlich vom Abschaben des Kupfers am verzinnten Kühlschiffe her.

4. Aschenanalyse des Kühlgelagers. Eine durch einen auffallend hohen Kupfergehalt ausgezeichnete Asche des Kühlgelagers hatte folgende Zusammensetzung:

Kali	4,64
Natron	6,69
Kalk	7,55
Magnesia	7,07
Eisenoxyd	13,72
Kupferoxyd	1,80
Phosphorsäure	13,00
Schwefelsäure	3,23
Kieselsäure, in Kali löslich	20,00
Desgl. unlösl., und Sand	23,50
	101,20

5. Fällung des Bieres durch Eisenchlorid. Versetzt man Bier oder Bierwürze mit wenig, oder ganz allmälig mit Eisenchlorid, so entsteht eine nicht unbedeutende Fällung, grünlichgrau und sich in Flocken aussondernd. Dieselbe ist jedoch in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder löslich. Man erhält daher gar keinen Niederschlag, wenn man auf einmal einen Ueberschuss des Reagens zu dem Biere bringt. Der Niederschlag setzt sich gut aus der Flüssigkeit ab, dagegen ist seine fast schleimige Beschaffenheit dem Auswaschen im höchsten Grade hinderlich; dennoch gestattet seine Unlöslichkeit in Wasser ein vollständiges Auswaschen, obgleich dasselbe lange fortgesetzt werden müsste. Nach dem Trocknen stellte das so vorgerichtete Untersuchungsmaterial eine grauschwarze, spröde, amorphe Masse von starkem Glanze auf den Bruchflächen dar. Die Zusammensetzung des wasserfreien Niederschlags ist:

Proteïnkörper	18,26
stickstofffreie organ. Substanz	30,65
Eisenoxyd	32,70
Phosphorsäure	18,26
Kieselsäure	0,13
	100,00.

(Polytechn. Journ. Bd. 179. S. 231 u. 317. Febr. 1866.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

ANZEIGER.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Bei **Otto Wigand**, Verlagsbuchhändler in Leipzig ist soeben erschienen und in allen Buchhandlungen zu haben:

Die

chemische Technologie

dargestellt

nach dem gegenwärtigen Standpunkte der Theorie und Praxis der Gewerbe

als Leitfaden bei Vorlesungen

an Universitäten, technischen Lehranstalten, sowie zum Selbstunterricht.

Von Prof. Dr. **Johannes Rudolf Wagner**

Sechste abermals gänzlich vermehrte und verbesserte Auflage.

Mit **270** Holzschnitten.

Lex. 8. 1866. 3 Thlr.

Theorie und Praxis der Gewerbe.

Die Metalle

und ihre Verarbeitung.

Brennmaterialien, Heizung und Feuerung.

Für den Selbstunterricht und zum Gebrauche an Universitäten und technischen Lehranstalten.

Von

Dr. Johannes Rudolf Wagner,

Professor der Technologie an der Universität Würzburg.

Zweite vermehrte und verbesserte Auflage.

Mit 241 Original-Holzschnitten.

gr. 8. 1866. Brosch. Preis 4 Thlr.

Von Autoritäten und Fachmännern als **mehr denn preiswürdig** anerkannt kann ich Jedem mit Recht warm empfehlen:

gut construirte, 100mal vergrössernde, scharfe

MIKROSKOPE,

welche Infusorien, Pflanzenzellen, Krystalle, Trichinen etc. deutlich zeigen, zu dem mässigen Preise von

nur Einem Thlr. Pr. Crt.

Keine Lupen, sondern scharfe Instrumente, sind dieselben zu allen Untersuchungen zu verwenden. Um einem allgemeinen Interesse zu genügen, füge ich auf Wunsch den Mikroskopen

Trichinen in natura gratis

bei. Postanweisung ohne Brief oder Bemerkung genügt. Alle Zuschriften erbitte franco. Lieferung erfolgt sofort.

W. Glüer in Berlin, Prinzen-Allee 86.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 69. Neue Folge. 11. Jahrg. 19. December 1866.

Inhalt. Ueber die Mononitrochlorbenzole und ihre Reductionsproducte, von N. Sokoloff. — Fernerer Beitrag zur Erklärung der Ursachen der Absorptions-Fähigkeit des Bodens für die Basen, von Dr. Eduard Heiden. — Ueber das Amanitin. von Dr. Letellier. — Notizen.

Ueber die Mononitrochlorbenzole und ihre Reductionsproducte,

von N. Sokoloff.

In seiner Abhandlung über die Phenylchlorüre wurde vom Verf. schon erwähnt, dass man bei der Einwirkung der Salpetersäure auf die Chlorbenzole zwei Nitroproducte erhält, ein festes und ein flüssiges.* Die festen Nitroproducte sind, wie schon erwähnt, identisch, denn beide krystallisiren in einer Form, geben ein und dasselbe Reductionsproduct, schmelzen bei gleicher Temperatur und sieden unter 758,5 Barometerdr. bei 238°. Starke Salpetersäure von 1,49 spec. Gew. wirkt, selbst bei fortgesetztem Kochen, nicht auf diese Verbindung ein, und durch Zusatz von Wasser zu dieser Lösung scheidet sich Nitrochlorbenzol unverändert aus. Beim Erwärmen mit einem Gemische gleicher Theile starker Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure aber wandelt sich dieser Nitrokörper in eine ölige Verbindung um, wahrscheinlich in einen Dinitrokörper, wie man aus der Quantität der erhaltenen Substanz schliessen kann. Eine starke alkoholische Kalilösung wirkt sehr schwach auf Nitrochlorbenzol ein. Bei anhaltendem Kochen bräunt sich die Flüssigkeit, aber beim Erkalten scheidet sich der grösste Theil des Nitrokörpers unverändert wieder aus. Bei der Einwirkung reducirender Substanzen, wie Schwefelammonium oder Zinn und Salzsäure, giebt dieser Nitrokörper ein krystallinisches Chloranilin.

* Verf. schlägt vor, der Kürze halber das Phenylchlorür aus Phenol α Chlorbenzol, und das aus Benzol β Chlorbenzol zu nennen.

α und β Mononitrochlorbenzol. $C_6H_4(NO_2)Cl$. — Um diese Nitrokörper darzustellen, kochte Verf., wie er schon früher angeführt hat, die beiden Chlorbenzole mit Salpetersäure von 1,49 spec. Gew. und goss die Lösungen in kaltes Wasser, wobei das Product aus β Chlorbenzol zu einer krystallinischen Masse erstarrte, das Product aus α Chlorbenzol aber flüssig blieb. Um dieses Nitroproduct von dem festen Nitrochlorbenzol zu reinigen, verfuhr Verf. auf folgende Weise: Das erstarrte Product der Einwirkung von Salpetersäure auf β Chlorbenzol brachte er auf einen mit grob zerstossenem Glase versehenen Trichter; das flüssige Nitroproduct fliesst dabei ab, und wenn man das zurückbleibende feste Product mehrmals mit kaltem Wasser wäscht, so nimmt dieses alles zwischen den Krystallen zurückgebliebene flüssige Nitroproduct mit sich. Das so dargestellte flüssige Product ist nicht rein, sondern enthält noch viel krystallinisches Product gelöst, welches durch fractionirte Destillation nicht getrennt werden kann, weil ihre Siedepunkte einander nahe liegen; deshalb benutzte Verf. die Eigenschaft des flüssigen Nitroproductes beim Abkühlen bis 0°, beinahe die ganze Quantität des aufgelösten krystallinischen Nitrokörpers abzuscheiden. Bringt man die so abgekühlte Masse schnell auf einen Trichter, so fliesst bei dieser Operation alles Oelartige ab. Ebenso reinigt man auch das Product aus α Chlorbenzol, welches auch eine kleine Quantität des festen Nitrokörpers aufgelöst enthält. Endlich wurde das Oel fractionirt; das Product aus β Chlorbenzol geht beinahe alles zwischen 225 — 235° über, das aus α Chlorbenzol zwischen 240—250°. Zur Untersuchung wurden mittlere, mehrmals fractionirte Portionen genommen, und nur die mittleren aus den letzen, welche vom β Chlorbenzol zwischen 230—232° und vom α Chlorbenzol zwischen 243—245° übergingen, zur Analyse genommen.

Das Resultat entsprach der Formel $C_6H_4(NO_2)Cl$.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C 45,71	45,70	45,50
H 2,54	2,96	2,93.

Es ist klar, dass diese Körper auch Mononitroproducte sind. Sie haben beide eine und dieselbe empirische Formel $C_6H_4(NO_2)Cl$. Das eine, welches man aus α Chlorbenzol erhält, nennt Verf. α Mononitrochlorbenzol, das andere, aus β Chlorbenzol β Mononitrochlorbenzol. Was die Quantitäten der auf die beschriebene Weise erhaltenen Nitrokörper betrifft, so verhält sich die Menge des flüssigen aus α Chlorbenzol gegen die des festen wie 5 : 1, die aus β Chlorbenzol wie 2 : 1. Auf die Quantität des auf diese Art erhaltenen flüssigen Nitroproductes hat nur die Stärke der Salpetersäure Einfluss, nicht aber das mehr oder minder anhaltende Kochen, wie R. Fittig in seiner Anmerkung zu des Verf.s Arbeit „Ueber die Phenylchlorüre" annimmt (*Zeitschr. f. Chem. VIII. p. 601*). Nimmt man schwächere Salpetersäure als 1,49 spec. Gew., so wird die Menge des festen Nitrokörpers über die des flüssigen prävaliren, aber von welcher Stärke die Salpetersäure auch sein mag, immer bekommt man als Product zwei Nitrokörper, einen festen und

einen flüssigen, und zwar bei der Einwirkung auf α Chlorbenzol mehr vom flüssigen, bei der Einwirkung auf β Chlorbenzol mehr vom festen. Ein gleiches Resultat erhält man bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die Chlorbenzole bei der gewöhnlichen Temperatur.

Diese beiden Nitrokörper sind schwere, ölige Flüssigkeiten von schwach gelber Farbe und schwachem, an Nitrobenzyd erinnerndem Geruche.

Das sp. Gew. des α Mononitrochlorbenzols ist bei $0^0 = 1{,}377$, das des β Mononitrochlorbenzols bei $0^0 = 1{,}358$.

Der Siedepunkt des α Mononitrochlorbenzols liegt bei 245°, der des β Mononitrochlorbenzols bei 232°, beide bei 758,5 Mm. Barometerdruck bestimmt. Starke Salpetersäure von 1,49 spec. Gew. wirkt auf sie nicht ein; ein Gemisch von gleichen Volumen starker Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure verwandelt sie in ein schweres, nicht riechendes, gelbes Oel, welches wahrscheinlich identisch mit demjenigen ist, welches man unter denselben Umständen aus dem festen Nitroproducte erhält. Dieses Oel ist wahrscheinlich Dinitrochlorbenzol, was man aus der Quantität der erhaltenen Substanz schliessen kann. Alkoholische Kalilösung wirkt energisch auf diese Nitrokörper ein; vielleicht verwandeln sie sich dabei in entsprechende Azoproducte.

α Mononitrochlorbenzol erstarrt bei — 15° in Form langer, dünner Nadeln; β Mononitrochlorbenzol erstarrt schon bei — 5° in Form kleiner sternförmig gruppirter Nadeln. Bei der Einwirkung reducirender Substanzen geben die beiden Nitrokörper zwei verschiedene Chloraniline.

Nimmt man die Verschiedenheit der Koch- und Erstarrungspunkte, die Verschiedenheit der spec. Gewichte und endlich die Verschiedenheit der unter ähnlichen Umständen aus beiden Mononitrokörpern erhaltenen Reductionsproducte in Betracht, so müssen wir diese Körper als Isomere betrachten.

Reductionsproduct aus dem festen Nitrochlorbenzol. Chloranilin C_6H_6ClN. — Um dieses darzustellen wurde festes Nitrochlorbenzol sowohl mit Schwefelammonium, als auch mit Zinn und Salzsäure behandelt. Das erstere Reductionsmittel giebt keine befriedigenden Resultate, denn das auf solche Weise erhaltene Product ist gewöhnlich sehr unrein und enthält Schwefelverbindungen, von denen man das Chloranilin nicht trennen kann. Daher hat Verf. die Reduction durch Zinn und Salzsäure vorgezogen. Diese Reaction wurde auf folgende Weise ausgeführt: Man bringt den Nitrokörper in einen geräumigen Kolben, fügt darauf erst so viel Spiritus hinzu, als hinreichend ist, um die halbe Quantität desselben zu lösen, dann concentrirte Salzsäure und endlich das halbe Gewicht des angewandten Nitrokörpers an granulirtem Zinn. Die Reaction geht Anfangs ruhig vor sich, wird aber, sobald die Masse sich erwärmt, stürmisch, sie erholt sich nach einiger Zeit und die Reduction geht am Ende sehr leicht. Die erhaltene Lösung wird mit Schwefelwasserstoff behandelt, um das Zinn niederzuschlagen; die Lösung des salzsauren Chloranilins wird mit wässrigem Ammoniak versetzt, und der gebildete feste, flockige Niederschlag, um

ihn zu reinigen, mit Wasser destillirt. Aber auch diese Darstellungsweise giebt keine günstigen Resultate, denn die Menge des auf diese Art erhaltenen Chloranilins weicht sehr von der theoretischen Menge ab. Der grösste Theil des Chloranilins geht dabei in eine färbende Substanz über. Der Verf. beschäftigt sich gegenwärtig mit Aufsuchung einer besseren Darstellungsweise des Chloranilins und wird die Resultate dieser Untersuchung bald mittheilen.

Das so erhaltene Alkali löst sich ziemlich gut in kochendem Alkohol und scheidet sich nach dem Erkalten in gut ausgebildeten, farblosen, regulären Octaëdern ab, die an der Luft unverändert bleiben. Es destillirt leicht mit Wasser über, wird aber bei der Destillation für sich theilweise zersetzt. Es löst sich leicht in Aether, nur sehr wenig in Wasser und riecht schwach nach Anilin. Seine Lösung färbt weder rothes noch gelbes Papier. Die Krystalle des Chloranilins schmelzen bei 64°. Mit einigen Tropfen Schwefelsäure und chromsaurem Kali giebt es eine schöne rosenrothe Färbung, und ebenso verhalten sich auch die Salze desselben. Mit Chlorkalk giebt es eine schmutzig orangerothe Färbung mit einem Stiche ins Violette. Mit schwacher wässriger Chromsäurelösung verharzt es sich; mit Eisenchloridlösung verwandelt es sich beim Erwärmen in ein violettes, in Alkohol lösliches Pulver. Die Zusammensetzung der Salze dieses Alkalis entspricht der Formel C_6H_6ClN. Chloranilinsalze erhält man sehr leicht; sie sind alle gut krystallisirbar. Das schwefelsaure Salz erhält man sehr leicht durch Zusatz von Schwefelsäure zu einer alkoholischen Chloranilinlösung. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem krystallinischen Brei, der in kochendem Wasser ziemlich löslich ist; beim Erkalten dieser Lösung scheidet sich das Salz in Form weisser, verworrener Blätter aus.

Das salzsaure Salz $C_6H_6ClNHCl$ erhält man, bei langsamem Verdunsten der wässrigen Lösung über Schwefelsäure, in Form grosser, weisser, gut ausgebildeter monoklinoëdrischer Prismen, welche leicht in Alkohol und Wasser löslich sind. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren sich diese Krystalle.

Das Platindoppelsalz $2(C_6H_6ClNHCl)PtCl_4$ erhält man durch Zusatz von Platinchlorid zur wässrigen Lösung des salzsauren Salzes in Form grosser, gelber Blätter.

Das beschriebene Alkali ist mit dem von Hofmann aus Chlorisatin erhaltenen vollständig identisch.

Reductionsproducte der flüssigen Nitrochlorbenzole. α Monochloranilin C_6H_6ClN. — Um dieses Alkali darzustellen, kann man α Mononitrochlorbenzol mit Schwefelammonium oder mit Zinn und Salzsäure reduciren. Die Reaction wurde in einer Retorte mit Kühler vorgenommen, denn die Flüssigkeit erwärmt sich sehr im Verlaufe der stürmischen Reaction, wobei der grösste Theil des Nitrokörpers mit den Alkoholdämpfen sich verflüchtigen und verloren gehen kann. Nach Erkaltung der Flüssigkeit scheidet sich aus der Lösung durch Zusatz von Wasser eine schwarze, ölharzige Masse aus, die mit Wasser destillirt wird. In der Vorlage erkält man eine schwere, ölartige, blassgelbe Flüssigkeit von starkem, an Chloronaphtalas und Anilin erinnerndem Geruche. Das

über dem Alkali stehende Wasser färbt sich prachtvoll blau. Das vom Wasser getrennte α Monochloranilin erstarrt endlich in Form kleiner Blättchen; Gegenwart von Wasser verhindert seine völlige Erstarrung. Bei 0° erstarrt es völlig und bei gewöhnlicher Temperatur fängt es an theilweise zu schmelzen.

α Monochloranilin ist eine sehr schwache Base, verbindet sich nur mit starken Mineralsäuren und giebt nur mit diesen bestimmte Salze. Aus einer Lösung desselben in organischen Säuren, sogar in concentrirter Essigsäure wird durch Zusatz von Wasser die unveränderte Base ausgeschieden. Es löst sich leicht in Aether und Alkohol, etwas in Wasser. Mit einigen Tropfen Schwefelsäure und chromsaurem Kali geben die Base und ihre Salze eine schöne dunkelpurpurrothe Färbung. Mit Chlorkalklösung erhält man eine schmutzig-rothe Färbung, und die Base verharzt. Von verdünnter wässriger Chromsäurelösung wird sie ebenfalls verharzt.

α Monochloranilin ist von so schwachem basischen Charakter, dass es sogar von verdünnten Mineralsäuren nicht gelöst wird.

Die nähere Untersuchung der physikalischen Eigenschaften dieses Alkalis sowohl, als auch des β Chloranilins kann Verf. jetzt noch nicht mittheilen, denn die Quantität der auf die beschriebene Weise dargestellten Körper war nicht gross genug, um ein näheres Studium unternehmen zu können.

Das schwefelsaure Salz $(C_6H_6ClN)_2SH_2O_4$ bekommt man leicht durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zum Alkali. Die Flüssigkeit erstarrt zu einer festen krystallinischen Masse, die in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich ist, und nach dem Erkalten der Lösung in Form grosser, glänzender, farbloser rhombischer Tafeln krystallisirt, welche dem suhlimirten Naphtalin sehr ähnlich sind. Dieses Salz ist das dauerhafteste von allen Salzen dieses Alkalis, denn kochendes Wasser zersetzt es nicht; es löst sich auch ziemlich gut in Alkohol.

Das salzsaure Salz $C_6H_6ClNHCl$ wird durch Auflösung des α Monochloranilins in starker Salzsäure dargestellt. Es löst sich leicht in Alkohol und Wasser. Nach dem Erkalten der heissen wässrigen Lösung erstarrt es zu einer Krystallmasse, die aus langen, weissen Nadeln von zusammengewachsenen kleinen, platten Blättchen besteht. Wasser, selbst kaltes, zersetzt dieses Salz, darum muss, um es zu lösen, angesäuertes Wasser genommen werden.

Das Platindoppelsalz erhält man nicht beim Vermischen von wässriger Platinlösung mit wässriger Lösung von salzsaurem Chloranilin; dabei schlägt sich ein Oel nieder. Setzt man aber Platinchlorid zu einer starken alkoholischen Lösung des Chloranilinsalzes, so bekommt man einen krystallinischen, gelben, in Alkohol gut löslichen Niederschlag des Platindoppelsalzes. Der Niederschlag bräunt sich sehr bald an der Luft, und darum konnte Verf. die Formel dieses Salzes nicht bestimmen. Durch Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung dieses Salzes wird es bald zersetzt, und es scheidet sich dabei ein Oel aus.

β Monochloranilin C_6H_6ClN. — Um dasselbe darzustellen hat Verf. β Mononitrochlorbenzol mit Zinn und Salzsäure reducirt. Die Reacti

geht sehr glatt, und es entsteht eine klare Lösung eines Doppelsalzes. Um das Alkali aus dieser Lösung zu bekommen, ist es am besten, letztere direct mit wässriger Ammoniaklösung in einer Retorte zu destilliren, denn das β Chloranilin destillirt leicht mit den Wasserdämpfen über.

β Chloranilin ist eine farblose, leicht am Lichte sich bräunende, ölige Flüssigkeit, die unter 0° abgekühlt, nicht krystallisirt. Das über ihm stehende Wasser färbt sich bald violetbraun. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, aber nur wenig in Wasser; sein Geruch ist schwach aromatisch, sehr dem Anilin ähnlich. Dieses Alkali hat nur schwache basische Eigenschaften und giebt nur mit starken Mineralsäuren beständige Salze. Chlorkalklösung giebt eine schmutzigviolete Färbung, die bald braun wird. Schwefelsäure und chromsaures Kali bewirken eine prachtvolle, dunkel-purpurrothe Färbung, welche bald violet und endlich grün-blau wird. Mit schwacher, wässriger Chromsäurelösung verharzt das Alkali.

Das schwefelsaure Salz $(C_6H_6ClN)_2SH_2O_4$ entsteht durch Zusatz von Schwefelsäure zu einer alkoholischen Lösung der Base; die Flüssigkeit erstarrt zu einer weissen, krystallinischen Masse, die leicht in Alkohol und Wasser löslich ist. Aus heisser wässriger Lösung krystallisirt das Salz in Form farbloser, glänzender Blättchen, die aus zusammengewachsenen, platten Nadeln bestehen.

Das salzsaure Salz $C_6H_6ClNHCl$ erhält man durch Zusatz von concentrirter Salzsäure zum Alkali; die Flüssigkeit erstarrt zu einer krystallinischen, in Alkohol und Wasser leicht löslichen Masse. Aus heisser, wässriger Lösung krystallisirt das Salz beim Erkalten in Form kleiner, weisser Blättchen. In verdünnter Salzsäure löst sich das Alkali nur sehr wenig, und setzt man Wasser zu dieser Lösung, so scheidet sich unverändertes β Monochloranilin aus. Wenn das Salz durch Einwirkung von starker Salzsäure sich schon gebildet hat, so zersetzt es sich durch Wasser nicht; es verhält sich demnach anders als das salzsaure α Chloranilinsalz.

Das Platindoppelsalz $2(C_6H_6ClNHCl)PtCl_4$ erhält man durch Zusatz von Platinchloridlösung zu einer ziemlich concentrirten wässrigen Lösung des salzsauren Salzes in Form grosser, platter, gelber Nadeln. An der Luft verändert sich dieses Salz und wird braun.

Die Salze der organischen Säuren dieser Base sind sehr unbeständig; selbst die Lösung derselben in concentrirter Essigsäure zersetzt sich leicht durch Zusatz von Wasser.

Verf. glaubt, die Resultate, die er bei Untersuchung der Chlorbenzole und deren Nitroproducte erhalten hat, hier noch kurz zusammenstellen zu müssen. In der Abhandlung „Ueber die Phenylchlorüre" bestrebte er sich, die Isomerie der beiden Chlorbenzole zu beweisen, die gegenwärtige Arbeit giebt dieser Meinung eine factische Bekräftigung. Beide Chlorbenzole gaben je zwei isomere Mononitrokörper, von denen zwei identisch sind; was aber die zwei anderen betrifft, so muss man sie wegen der Verschiedenheit ihrer Dichtigkeit, ihrer Kochpunkte und ihrer Reductionsproducte als isomere betrachten.

Die Ursache der Isomerien, die sich beim Benzol, und wahrscheinlich in der ganzen Reihe der aromatischen Kohlenwasserstoffe vorfinden, liegt nach des Verf.s Meinung nicht in der Selbstständigkeit der verschiedenen Gruppen, die sich in den Gruppen dieser Körper befinden, wie dies F. Beilstein (Ueber die Nichtidentität des Chlortoluols mit dem Chlorbenzyl, *Zeitschr. f. Chem. 1866. S. 67*) ausgesprochen hat, sondern die Isomerie lässt sich nur durch die Verschiedenheit der Wasserstoffe erklären, auf deren Rechnung die Metalepsie entstehen kann.

Auf Grund der angeführten Thatsachen muss man wenigstens zwei verschiedene Wasserstoffe in der Benzolgruppe annehmen, auf deren Rechnung die Isomerie stattfindet. Verf. hat schon bewiesen, dass die Gruppe (NO_2), in die Gruppe der isomeren Chlorbenzole eingeführt, letztere identisch macht. Gegenwärtig muss man auf Grund der sichtbaren Identität (Verf. sagt sichtbaren Identität, denn die vollkommene Untersuchung dieser Körper ist noch nicht beendigt) der öligen Dinitrokörper, die man sowohl aus beiden Chlorbenzolen, als auch aus ihren Nitroproducten, bei der Einwirkung eines Gemisches von concentrirter Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure erhält, zu der Schlussfolgerung kommen, dass, wenn man in zwei isomeren Metalepsieproducten des Benzols (auf Rechnung von 2H) an Stelle eines dritten H die Gruppe (NO_2) stellt, die Isomerie verschwindet, und man als Product nur identische Körper erhält. Wahrscheinlich wird unter solchen Umständen nicht allein die Gruppe (NO_2) eine solche Rolle spielen, und vielleicht werden sich alle anderen Gruppen ähnlich verhalten, aber für (NO_2) ist es fast festgestellte Thatsache.

Verf. ist jetzt mit der näheren Untersuchung dieser Reaction beschäftigt und wird die Resultate derselben bald vorlegen können. (*Bull. de l'Acad. Imp. de St. Pétersb. T. X. S. 380.*)

Fernerer Beitrag zur Erklärung der Ursachen der Absorptions-Fähigkeit des Bodens für die Basen,

von Dr. Eduard Heiden.

In dem ersten Hefte der *Versuchs-Stationen* vom Jahre 1865 S. 57—62 sagt Knop: „Ich komme also schliesslich wie Way, Rautenberg und Heiden zu der Ueberzeugung, dass die Salze durch chemische Wirkung und nicht durch Flächen-Attraction in der Ackererde zerlegt werden, aber doch zu dem wesentlich anderen Schlusse, dass das Binden der Säuren und Basen durch den doppelten Einfluss der Hydrate $R_2O_3 + xHO$ und der kieselsauren und phosphorsauren Salze geschieht. Jene Hydrate binden die Säuren, die Silicate und phosphorsaure Thonerde die Basen."

Der Verf. meint, dass dieser Ausspruch Knop's, soweit er eine Divergenz zwischen seinen Resultaten und denen von Rautenberg und ihm darthun soll, nur auf einem Missverständnisse beruhe; er kan-

demselben wenigstens in keiner Weise eine Verschiedenheit, sondern nur eine Uebereinstimmung der Ansichten finden. RAUTENBERG sowohl wie er haben in den von KNOP citirten Arbeiten nur von der Absorption der Basen gesprochen, und diese als eine chemische erklärt, beruhend vor Allem auf den Silicaten des Bodens. Wenn nun KNOP hier ausspricht, dass die Silicate und die phosphorsaure Thonerde die Basen binden, so ist in dem Schlusse, zu dem er und Verf. gelangt sind, keine Verschiedenheit, sondern eine vollständige Uebereinstimmung, nur dass KNOP noch die phosphorsaure Thonerde mit als weiteren Factor genannt hat, mit welcher RAUTENBERG und der Verf. nicht experimentirt hatten. Dass die Absorption der Säuren, und speciell die der Phosphorsäure, durch die Hydrate des Eisenoxyds und der Thonerde erfolgt, hat HEIDEN bereits früher gezeigt, in der neueren Arbeit darüber jedoch nichts angeführt.

Ebenso kann es nach des Verf.s Ansicht wohl auch nur die Folge eines Irrthums sein, wenn KNOP am Schlusse seiner Abhandlung sagt: „Ganz ähnlich führt auch HEIDEN an, dass Eisenoxydhydrat die Absorption der Kalisalze vergrössere; er gelangt aber zu demselben, meiner Ansicht nach unrichtigen Schlusse, wie RAUTENBERG." Verf. hat die frühere Ansicht RAUTENBERG's, dass die Absorption der Basen von dem Gehalte der Erden an Thonerde und Eisenoxyd abhängig sei, welche von RAUTENBERG selbst widerrufen ist, in einer früheren Arbeit bekämpft, in der eben besprochenen dagegen darüber nichts erwähnt.

I. Absorptions-Versuche mit einigen Bolusarten und einigen künstlich dargestellten, wasserhaltigen Silicaten.

A. *Analyse der Bolusarten.* Um die Bedeutung der Silicate für die Absorption der Basen weiter festzustellen, machte Verf. zuerst eine Reihe von Versuchen mit mehreren Bolusarten, welche aber nicht das boten, was er gehofft hatte. Er wandte 4 Bolusarten an, und zwar Bolus alba, Umbranum, armenischen Bolus und Terra de Siena.

Die Zusammensetzung derselben war folgende:

I. *Bolus alba.*

Wasser bei 125°	2,326
Wasser bei schwachem Glühen	5,188
Eisenoxyd und Thonerde	1,445
Kalkerde	0,347
Schwefelsäure	0,031
Kieselsäure	0,321
Thon	42,704
Sand	47,606
	99,968

Dieser Bolus besteht somit vorherrschend aus Sand und Thon und enthält nur sehr geringe Mengen von wasserhaltigem Silicat.

2. *Armenischer Bolus.*

Wasser bei 125° flüchtig	2,424
Wasser bei schwachem Glühen	1,939
Eisenoxyd	7,110
Thonerde	2,424
Kalkerde	0,249
Magnesia	0,011
(Phosphossäure	0,339)
Thon	35,409
Sand	41,597
Kieselsäure	7,898
	99,061

Auch dieser Bolus besteht vorherrschend noch aus Sand und Thon mit allerdings grösseren Mengen von Silicat.

3. *Umbranum.*

Wasser bei 125° flüchtig	5,225
Wasser bei schwachem Glühen	10,056
Eisenoxyd	59,071
Manganoxyd	5,141
Kalkerde	1,383
Magnesia	1,016
Schwefelsäure	0,242
Kieselsäure	3,017
Sand	14,420
	99,571

Die Hauptbestandtheile dieses Bolus sind demnach die Hydrate von Eisenoxyd und Manganoxyd und Sand neben geringen Mengen von Silicat.

4. *Terra de Siena.*

Wasser bei 125° flüchtig	27,467
Wasser bei schwachem Glühen	7,467
Eisenoxyd	53,442
Kalkerde	0,373
Schwefelsäure	0,142
Kieselsäure	6,992
Sand	3,599
Magnesia und Verlust	0,418
	100,000

Die Terra de Siena enthält also vorherrschend Eisenoxydhydrat mit etwas grösseren Mengen Silicat als 3.

Wie die Analysen darthun, konnten diese Bolusarten zu dem eigentlichen Zwecke der Arbeit, weitere Beweise für die Bedeutung der wasserhaltigen Silicate zu liefern, wenig beitragen, da sie ja eben nur wenig Silicate enthalten. Wenn nun aber trotzdem mit denselben

einige Versuche angestellt wurden, so geschah es, um durch die Resultate derselben vor Allem das, was Rautenberg über die Stellung des Thones und der Hydrate der Basen R_2O_3 bei der Absorption gefunden worden ist, weiter zu bestätigen.

B. *Absorptions-Versuche mit den Bolusarten.* 1. *Bolus alba.* a) 20 Grm. desselben und 60 C.-C. einer Chlorkaliumlösung, welche an Kali 0,1031 Grm. enthielt; Zeit der Berührung 24 Stunden.

In der Lösung, auf 60 C.-C. berechnet, wurden gefunden:

Kali	0,1042 Grm.
Kalkerde	0,0260 -
Magnesia	0,0140 -

b) 20 Grm. desselben und 60 C.-C. Chlorkaliumlösung mit 0,1545 Grm. Kali; Zeit der Berührung 24 Stunden

Gelöst blieben:

an Kali	0,1450 Grm.

in Lösung traten

an Kalkerde	0,0385 -
an Magnesia	? -
somit an Kali absorbirt	0,0095 -

Die Versuche zeigen, dass dieser Bolus kein, oder wenigstens nur ein sehr schwaches Absorptions-Vermögen besitzt. Da derselbe nun vor Allem aus Thon und Sand besteht, so bestätigen diese Versuche die von Rautenberg in Betreff der Absorptions-Fähigkeit dieser Körper erhaltenen Resultate.

Bemerkt muss hierbei noch werden, dass die Filtrate, vor Allem bei der schwächeren Chlorkaliumlösung, äusserst schwer klar zu erhalten waren, weshalb die Resultate nicht ganz genaue zu nennen sind.

2. *Armenischer Bolus.* — a) 20 Grm. desselben und 60 C.-C. Chlorkaliumlösung mit 0,1031 Grm. Kali; Zeit der Berührung 24 Stunden.

An Kali gelöst geblieben	0,0976 Grm.
gelöst an Kalkerde	0,0263 -
gelöst an Magnesia	0,0113 -
somit an Kali absorbirt	0,0055 -

b) 20 Grm. desselben und 60 C.-C. Chlorkaliumlösung mit 0,1545 Grm. Kali; Zeit der Berührung 24 Stunden.

An Kali blieben in Lösung	0,1458 Grm.
gelöst wurden an Kalkerde	0,0324 -
- - - Magnesia	0,0164 -
somit an Kali absorbirt	0,0087 -

Dieser Bolus, welcher vornehmlich auch nur aus Thon und Sand besteht, zeigte somit ebenfalls nur ein schwaches Absorptions-Vermögen.

3. *Umbranum.* — 20 Grm. desselben und 60 C.-C. Chlorkaliumlösung mit 0,1031 Grm. Kali; Zeit der Berührung 24 Stunden.

In der Lösung wurden gefunden:

an Kali	0,0934 Grm.
- Kalkerde	0,0334 -

an Magnesia 0,0205 Grm.
somit an Kalk absorbirt 0,0097 -

Der Versuch mit der stärkeren Chlorkaliumlösung misslückte.

Das Resultat dieses Versuches steht in Uebereinstimmung mit dem von RAUTENBERG, nach welchem Eisenoxydhydrat für sich nur ein schwaches Absorptions-Vermögen besitzt.

4. *Terra de Siena.* a) 20 Grm. derselben und 60 C.-C. Chlorkaliumlösung mit 0,1031 Grm. Kali; Zeit der Berührung 24 Stunden.

In der Lösung an Kali 0,0916 Grm.
- - - - Kalkerde 0,0360 -
- - - - Magnesia 0,0216 -
an Kali somit absorbirt 0,0115 -

b) 20 Grm. derselben und 60 C.-C. Chlorkaliumlösung mit 0,1545 Grm. Kali; Zeit der Berührung 24 Stunden.

In der Lösung an Kali 0,1372 Grm.
- - - - Kalkerde 0,0366 -
- - - - Magnesia 0,0236 -
an Kali somit absorbirt 0,0173 -

Die Terra de Siena hat bei grösserem Gehalte an Silicaten auch grösseres Absorptions-Vermögen als 3.

Wie aber oben schon ausgesprochen, konnten die Bolusarten für die Bedeutung der wasserhaltigen Silicate bei der Absorption keine weiteren Beweise liefern, da ihr Gehalt an denselben meistens nur ein geringer war. Einige Versuche mit denselben sind nur angeführt worden, da sie weitere Beweise für die geringe Absorptions-Fähigkeit des Thones, Sandes und der Hydrate der Basen R_2O_3 liefern.

C. *Versuche mit wasserhaltigen Silicaten.* — Da dem Verf. andere natürlich vorkommende wasserhaltige Silicate, wie sie zu dem Zwecke geeignet waren, nicht zur Disposition standen, so musste er wieder zu Versuchen mit künstlich dargestellten Silicaten übergehen, wenn auch die Darstellung derselben eine sehr langwierige und zeitraubende ist. Zunächst stellte er ein

Thonerde-Kalkerde-Silicat dar, und zwar in der Art, dass frisch gefälltes und gut ausgewaschenes Thonerdehydrat in Natronlauge gelöst, und diese Lösung mit einer Lösung von Chlorcalcium und kieselsaurem Kali versetzt wurde; der hierdurch entstandene gelatinöse Niederschlag wurde filtrirt, gut ausgewaschen, was sehr lange Zeit in Anspruch nahm, und dann an der Luft getrocknet.

Die Zusammensetzung desselben in 100 Theilen war folgende:

Wasser bei 100° flüchtig	15,693
Wasser bei schwachem Glühen	12,615
Thonerde	10,879
Kalkerde	10,876
Kali	1,958
Natron	0,147
Kieselsäure	47,392
Kohlensäure	0,440
	100,000

Mit diesem Silicate wurden folgende Versuche angestellt:

a) 3 Grm. desselben und 47,6 C.-C. Chlorkaliumlösung mit 0,0906 Grm. Kali; Zeit der Berührung 24 Stunden.

In der Lösung an Kali	0,0403 Grm.
an Kalkerde	0,0405 -
somit an Kali absorbirt	0,0503 -

Für 100 Grm. des Silicats würde sich unter denselben Verhältnissen die Menge des absorbirten Kalis auf 1,677 Grm. berechnen. (Lösung hier 1586,6 C.-C. mit 3,191 Grm. Kali.)

b) 3 Grm. Silicat und 47,6 C.-C. Chlorkaliumlösung mit 0,1812 Grm. Kali; Zeit der Berührung 24 Stunden.

In der Lösung an Kali	0,0983 Grm.
an Kalkerde	0,0579 -
also an Kali absorbirt	0,0829 -

Für 100 Grm. Silicat berechnet sich die Menge des absorbirten Kalis zu 2,763. (Lösung = 1586,6 C.-C. mit 6,383 Grm. Kali.)

Darauf wurden beide mit Wasser, und zwar jedes mit 300 C.-C., behandelt, um zu bestimmen, wie viel von dem absorbirten Kali an dasselbe abgegeben werden würde.

Bei a) wurden in den 300 C.-C. 0,0351 Grm. Kali gefunden; bei dem Silicate waren von der ersten Lösung 9,6 C.-C. geblieben, welche 0,0081 Grm. enthielten, somit waren von den 300 C.-C. Wasser 0,0270 Grm. Kali gelöst worden. An Kalkerde wurden in der Lösung 0,0127 Grm. gefunden; da in den 9,6 C.-C. der ersten Lösung 0,0086 enthalten waren, so hatten die 300 C.-C. Wasser noch 0,0041 Grm. Kalkerde in Lösung übergeführt.

Bei b) wurden in den 300 C.-C. an Kali 0,0549, und an Kalkerde 0,0147 Grm, gefunden; von der Lösung waren beim Silicat 10,85 C.-C. geblieben; diese enthielten an Kali 0,0224, und an Kalkerde 0,0132 Grm., somit waren von den 300 C.-C. Wasser 0,0325 Grm. Kali und 0,0015 Grm. Kalkerde gelöst worden.

c) 2 Grm. des Silicats und 37,2 C.-C. einer Chlorammoniumlösung mit 0,0729 Grm. Ammoniumoxyd; Zeit der Berührung 3 Tage.

In der Lösung waren:

an Ammoniumoxyd	0,0452 Grm.
an Kalkerde	0,0583 -
somit an Ammoniumoxyd absorbirt	0,0277 -

2. *Magnesia-Thonerde-Silicat und die Versuche mit demselben.* — Das Magnesia-Thonerde-Silicat wurde durch Auflösung von frisch gefällter, sorgfältig ausgewaschener Thonerde in Natronlauge und Zusatz von schwefelsaurer Magnesia mit kieselsaurer Kalilösung dargestellt; der entstandene Niederschlag wurde darauf vollständig ausgewaschen und an der Luft getrocknet.

Die Analyse ergab für die Zusammensetzung dieses Silicats folgende Zahlen:

Wasser bei 100° flüchtig	16,74
Wasser bei schwachem Glühen flüchtig	8,99
Thonerde	7,88
Magnesia	14,03
Kali	6,02
Natron	0,62
Kieselsäure	45,65
	100,00

Die mit demselben angestellten Versuche waren folgende:

a) 5 Grm. des Silicats und $79^1/_3$ C.-C. einer Chlorkaliumlösung mit 0,3203 Grm. Kali; Zeit der Berührung 24 Stunden.

In der Lösung waren an Kali	0,2963 Grm.
an Magnesia	0,0205 -
somit waren an Kali absorbirt	0,0240 -

Nach dem Versuche ist die Absorptions-Fähigkeit dieses Magnesiasilicats eine verhältnissmässig geringe; ob dies an der Zusammensetzung des Magnesiasilicats liegt (dem hohen Gehalte desselben an Alkalien, was am wahrscheinlichsten ist), oder ob die Magnesiasilicate überhaupt nur ein schwaches Absorptionsvermögen besitzen, muss vorläufig noch unentschieden bleiben.

Zu diesem Magnesiasilicate wurden darauf 61 C.-C. Kalkwasser mit einem Kalkerdegehalte von 0,0799 Grm. gebracht, um die Wirkung der Kalkerde auf dasselbe zu studiren; Dauer der Einwirkung 24 St.

In der Lösung wurden gefunden:

an Kalkerde	0,0019 Grm.
an Magnesia	0,0038 -
an Kali	0,0647 -
somit an Kalkerde absorbirt	0,0780 -

Bei dem Silicate waren von der ersten Lösung $12^1/_3$ C.-C. mit einem Kaligehalte von 0,0461 Grm. verblieben, also waren durch das Kalkwasser 0,0186 Grm. Kalk in Lösung übergeführt, ferner an Magnesia 0,0007, da von der ersten Lösung noch 0,0031 derselben bei dem Silicate zurückgeblieben waren.

b) 2,5 Grm. Silicat und 49,2 C.-C. einer Chlorammoniumlösung mit 0,0972 Grm. Ammoniumoxyd; Zeit der Berührung 3 Tage.

In der Lösung an Ammoniumoxyd	0,0721 Grm.
an Magnesia	0,0128 -
und an Chlor	0,1328 -
somit an Ammoniumoxyd absorbirt	0,0251 -

dagegen, da die Lösung nur 0,1324 Grm. Chlor enthielt, nichts von dem letzteren.

Dies sind die neueren Versuche, welche Vrf., um die Bedeutung der wasserhaltigen Silicate für die Absorption festzustellen, unternommen hat; sie bestätigen die früher erhaltenen Resultate, so dass jetzt wohl der Ausspruch, dass die wasserhaltigen Silicate bei der Absorption der Basen eine wichtige Rolle spielen, als ein sicherer hingestellt werden kann.

In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Resultate der besseren Uebersicht wegen kurz zusammengestellt.

I Versuche mit Chlorkalium.

Bezeichnung der zu den Versuchen benutzten Stoffe	100 C.-C. der Absorptions-Flüssigkeit enthalten an Kali, resp. Ammoniumoxyd	Gelöst blieben		Gelöst wurden		an Kali, resp. Ammoniumoxyd absorbirt	Bemerkungen
		an Kali, resp. Ammoniumoxyd	an Chlor	an Kalkerde	an Magnesia		
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	
1. 100 Grm. Bolus alba	0,1718	0,5210	—	0,1300	0,0700	?	Die Menge der Absorpt.-Flüssigk. betr. 300 C.-C.
2. dito	0,2575	0,7250	—	0,1925	?	0,0475	dito
3. 100 Grm. armenisch. Bolus	0,1718	0,4880	—	0,1315	0,0565	0,0275	dito
4. dito	0,2575	0,7290	—	0,1620	0,0822	0,0435	dito
5. 100 Grm. Umbrauun	0,1718	0,4670	—	0,1670	0,1025	0,0485	dito
6. 100 Grm. Terra de Siena	0,1718	0,4580	—	0,1800	0,1080	0,0575	dito
7. dito	0,2575	0,6860	—	0,1830	0,1180	0,0865	dito
8. 100 Grm. Thonerde-Kalkerde-Silicat	0,2970	1,514	—	1,350	—	1,677	Sie ist = 1586,6 C.-C.
9. dito	0,4950	3,620	—	1,930	—	2,763	dito
10. 100 Grm. Thonerde-Magnesia-Silicat	0,5250	5,926	—	—	0,4100	0,480	dito
II. Versuche mit Chlorammonium.							
11. 100 Grm. Thonerde-Kalkerde-Silicat	0,243	2,260	—	1,350	—	1,385	Sie ist = 1860 C.-C.
12. 100 Grm. Thonerde-Magnesia-Silicat	0,243	2,884	5,352	—	0,512	0,004	Sie ist = 1968 C.-C.

(Schluss folgt in No. 70.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber das Amantin, von Dr. LETELLIER. Die giftigen Schwämme der Gattung *Agaricus*, Abtheilung der Amaniten, verdanken ihre tödtliche Wirkung einem und demselben narkotischen, fixen, unkrystallisirbaren alkalischen Stoffe, welcher durch nichts ausser durch Iod und Gerbsäure präcipitirt wird, und wofür man den Namen Amanitin beibehalten soll. Die unter dem Namen *Agaricus bulbosus*, Knollenschwamm, vereinigten Arten enthalten ausserdem auch noch einen scharfen giftigen Stoff. Die beste Behandlung einer Vergiftung mit Giftschwämmen besteht in der Anwendung von öligen Vomi-Purgantien (Brech- und Abführmitteln), und hierauf von Tannin in sehr concentrirter wässriger Abkochung oder Auflösung. *(Gaz. méd. de Paris. No. 11. 1866.)*

Notizen.

BREGINA, A., Ueber eine neue Modification des Kobell'schen Stauroskopes und des Nörremberg'schen Polarisationsmikroskops. *(Poggendorff's Annal. Bd. 128. S. 446. August 1866.)*

CHAPMAN, E. J., Ueber einige Mineralien vom Lake superior. *(Philos. Mag. 4. Ser. Vol. 31. p. 176. March 1866.)*

CHURCH, A. H., Chemisthe Untersuchung einiger neuer seltener Mineralien aus Cornwall. *(Journ. of the Chem. Soc. 2. Ser. Vol. 4. p. 130. Avril 1866.)*

FRANKLAND, E., Ueber das London in dem Jahre 1865—66 zugeführte Wasser. *(Ebend. p. 239. June 1866.)*

FRESENIUS, Analyse der Trinkquelle zu Driburg, der Herbster Mineralquelle, sowie des zu Bädern benutzten Schwefelschlammes. *(Journ. f. prakt. Chem. Bd. 98. Hft. 6. S. 321. 1866.)*

FRIEDEL, Ueber den Adamin, eine neue Mineralspecies. Das Mineral besteht aus arsensaurem Zink. *(Bull. de la Soc. Chim. p. 433. Juin 1866.)* — Die Krystallform und die optischen Eigenschaften des Adamins beschreibt DESCLOIZEAUX. *(Ebend. p. 438. Juin 1866.)*

HEDDLE, Ueber das Vorkommen von Wulfenit in Kirkudbrightshire. *(Phil. Mag. 4. Ser. Vol. 31. p. 253. April 1866.)*

HOW, Beiträge zur Mineralogie Neu-Schottlands. *(Ebend. p. 165. March 1866.)*

LAWES, J. B., und GILBERT, J. H., Ueber Zusammensetzung, Werth und Nutzbarmachung des Inhalts der Cloaken. *(Journ. of the Chem. Soc. 2. Ser. Vol. IV. p. 80. March 1866.)*

DE LUNA, R., Ueber ein Lager von natürlichem Phosphorkalk in Estremadura und über Apatitkrystalle von Apatit von Jumilla, welche zur Darstellung von Cer, Lanthan und Didym dienen können. *(Compt. rend. T. 63. p. 220. Juillet 1866.)*

MARIGNAC, C., Ueber Tantal-Verbindungen. *(Ebend. p. 85. Juillet 1866.)*

MAUMENÉ macht mit Bezug auf seine *(Centralbl. 1865. S. 51)* ausgesprochene Theorie der chemischen Verwandtschaft über die Mittheilung von E. KOPP *(Centralbl. 1866. S. 944)* einige erläuternde Bemerkungen. *(Bull. de la Soc. Chim. p. 248. Avril 1866.)*

——— führt einige Beispiele an, bei denen sich das Semenoff'sche Volumengesetz *(Centralbl. 1865. S. 1110)* nicht bestätigt. *(Ebend. p. 163. Mars 1866.)*

MÈNE, CH., Analyse eines Kupferminerals aus Corsica. *(Compt. rend. T. 63. p. 53. Juillet 1866.)*

MÈNE, CH., Analyse der hauptsächlichsten Marmorarten des Jura. *(Compt. rend. p. 494. Septembre 1866.)*

——— Ueber eine Eisenbeize, welche zum Schwarzfärben der Seide dient. *(Ebend. S. 394. Août 1866.)*

MEUNIER, ST., Ueber eine neue Verbindung von Cadmiumoxyd und Kali. *(Ebend. S. 330. Août 1866.)*

PISANI, Ueber einen schwarzen Spinell. *(Ebend. S. 49. Juillet 1866.)*

RAMMELSBERG, C., Isomorphie der Lithionsalze mit den Kali- oder Natronsalzen Es wurden untersucht:

schwefelsaures Lithion, $Li_2SO_4 + aq$;

isomorphe Mischungen aus schwefels. Lithion und schwefels. Kali,

$KLiSO_2\}O_2$, und $K_2Li_6(SO_2)_5\}O_{10} + 5$ aq.;

isomorphe Mischungen aus schwefels. Lithion und schwefels. Natron,

$Na_3Li(SO_2)_2\}O_4 + 6$ aq., $Na_4Li_2(SO_2)_3\}O_6 + 9$ aq., und: $Na_2Li_6(SO_2)_5\}O_{10} + 5$ aq.;

unterschwefelsaures Lithion $Li_2(SO_2)_2\}O_2 + 2$ aq.;

chromsaures Lithion $Li_2(CrO_2)\}O_2 + 2$ aq.;

dichromsaures Lithion $Li_2Cr_2O_7 + 2$ aq.;

chromsaures Ammoniaklithion $LiAm(CrO_2)\}O_2 + 2$ aq.;

arsensaures Lithion $2[Li_3(AsO)\}O_3] + aq$.;

saures arsensaures Lithion $2[H_2Li(AsO)\}O_3] + 3$ aq.;

molybdänsaures Lithion $5[Li_2Mo\}O_4] + 2$ aq.

(Poggend. Annalen Bd. 128. S.311. Juli 1866.)

VOM RATH, G., Beitrag zur Kenntniss des Axinits (Messungen). *(Ebend. S. 227. Juli 1866.)*

——— Ueber die vulkanischen Eisenglanzkrystalle vom Eiterkopf bei Plaidt und die auf denselben aufgewachsenen Augitkrystalle. *(Ebend. S. 437. Aug. 1866.)*

SCHRÖDER VAN DER KOLK, Studien über Gase. *(Phil. Mag. 4. Ser. Vol. 31. p. 181. March 1866.)*

SCHÜTZENBERGER protestirt gegen HOPPE-SEILER's Auffassung und Auslegung seiner Arbeit über die Umwandlung des coagulirten Albumins u. s. w. (Vergl. *Centrbl. 1865. S. 788). (Bull. de la Soc. Chim. p. 163. Mars 1866.)*

STEWART, Ueber das spec. Gew. des Quecksilbers. *(Phil. Mag. 4. Ser. Vol. 31. p. 316. April 1866.)*

VIOLETTE, H., Ueber einige Harze zur Firnissbereitung. *(Compt. rend. T. 63. p. 461. Septembre 1866.)*

WANKLYN, A., Ueber die Lehre von den gesättigten Molekülen. Enthält hauptsächlich einen geschichtlichen Rückblick auf die Entwickelung dieser Theorie. *(Phil. Mag. 4. Ser. Vol. 31. p. 283. April 1866.)*

WEISBACH, A., Ueber den Kupferwismuthglanz. *(Poggend. Ann. Bd. 128. S. 435. August 1866.)*

WRIGHT, CH. R., Beitrag zur Kenntniss der Einwirkung des Sonnenlichts auf empfindliche photographische Papiere. *(Journ. of the Chem. Soc. 2. Ser. Vol. IV. p. 33. February 1866.)*

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Wöchentlich erscheinen 1–2 Bogen; der Jahrgang in 2 Bänden mit Sach- und Namen-Register.

Chemisches Central Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 5 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

№ 70. Neue Folge. 11. Jahrg. 26. December 1866.

Inhalt. Fernerer Beitrag zur Erklärung der Ursachen der Absorptions-Fähigkeit des Bodens für die Basen, von Dr. Eduard Heiden. (Schluss.) — Ueber den phosphorsauren Harnstoff, von Dr. Lehmann. — Entfergung der organischen Substanzen aus alten Silberbädern. — Flaschen mit lichtempfindlichen Substanzen.

Fernerer Beitrag zur Erklärung der Ursachen der Absorptions-Fähigkeit des Bodens für die Basen,

von Dr. Eduard Heiden.

(Schluss.)

II. Versuche zur Erforschung des Absorptions-Vermögens der Humuskörper.

Von Rautenberg war durch seine Versuche ferner dargethan, dass die Humuskörper ein bedeutendes Absorptions-Vermögen besässen. Um nun die Rolle, welche die Humuskörper bei der Absorption spielen, näher zu studiren, sind vom Verf. folgende Versuche angestellt worden.

A. *Darstellung und Zusammensetzung der Präparate und die Versuche mit denselben.* — Zur Untersuchung der Bedeutung der Humuskörper für die Absorption benutzte Verf. einen Torf, welcher zunächst für sich, dann verschiedentlich präparirt, zu den Versuchen diente.

Der Torf bestand in 100 Theilen aus:

		Wasserfrei
Wasser	15,72	—
Organische Substanz	80,13	95,08
Asche	4,15	4,92
	100,00	100,00

Die Asche war in 100 Theilen wie folgt zusammengesetzt:

Eisenoxyd und Thonerde	9,40
Phosphorsäure	2,10
Kohlensaure Kalkerde	33,35
Schwefelsaure Kalkerde	14,04
Kalkerde	12,51
Magnesia	2,26
Kali	3,62
Natron	1,02
Kieselsäure	1,93
Sand	19,77
	100,00

Dieser Torf wurde für sich einigen Absorptions-Versuchen unterworfen, und zwar in seinem Verhalten gegen Lösungen von Chlorkalium und Chlorammonium geprüft. Zu diesem Zwecke wurde derselbe zunächst mit so viel Wasser, als seiner wasserhaltenden Kraft entsprach, übergossen, und dann von diesem feuchten Torfe 100 Grm. den Versuchen unterworfen.

Verf. nahm zu den Versuchen stets die mit Wasser gesättigte Masse, weil, vor Allem bei den später zu besprechenden Präparaten, ein vorhergehendes Trocknen dieselben in ihren physikalischen Eigenschaften bedeutend alterirt, wodurch vornehmlich die Wasseraufnahme erschwert wird.

Die wasserhaltende Kraft betrug 66,75 p. c.

a) 100 Grm. dieses feuchten Torfes wurden mit 100 C.-C. einer Chlorkaliumlösung, welche an Kali 0,5232 Grm. und 0,392 Chlor enthielt, 3 Tage lang in Berührung gelassen, und zwar in der Art, dass am ersten Tage durch mehrfaches Schütteln Lösung und Masse innig mit einander vereint wurden; der Versuch wurde im Kolben gemacht. Nach 72 Stunden wurde dann die Lösung abgehoben (resp. durch Filtration getrennt) und untersucht. — Die Untersuchung erstreckte sich auf die Bestimmung des gelöst gebliebenen Kalis und Chlors, sowie auf die in Lösung getretene Kalkerde und Magnesia.

In der Lösung wurde gefunden:

	Kali	0,2170 Grm.
	Chlor	0,2271 -
	Kalkerde	0,0697 -
	Magnesia	0,0129 -
somit an	Kali	0,3082 Grm.
-	Chlor	0,1649 - absorbirt;

dem absorbirten Chlor entsprechen an Kali 0,2203 Grm.

b) 100 Grm. desselben Torfes und 100 C.-C. einer Chlorammoniumlösung, welche 0,159 Grm. Ammoniak und 0,331 Grm. Chlor enthielt; Dauer der Berührung 3 Tage.

In der Lösung wurde gefunden:

an Ammoniak	0,0758	Grm.
- Chlor	0,2223	-
- Kalkerde	0,0616	-
- Magnesia	0,0112	-
somit - Ammoniak	0,0832	Grm. und
. Chlor	0,1087	- absorbirt;

dem absorbirten Chlor entsprechen 0,0529 Grm. Ammoniak.

2. Eine andere Portion desselben Torfes wurde ferner mit heissem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser Nichts mehr auflöste; hierzu waren mehrere Wochen erforderlich. Der unlösliche Rückstand, aus welchem also die löslichen Humussäuren und die löslichen unorganischen Salze entfernt waren, wurde in ähnlicher Weise, wie der rohe Torf, zu den Absorptions-Versuchen benutzt.

Der Wassergehalt desselben betrug 75,94 p. c., und die Trockensubstanz bestand aus:

Organischer Substanz	22,970
Phosphorsäure, Eisenoxyd und Thonerde	0,163
Kohlensaure Kalkerde	0,836
- Magnesia	0,033
Kieselsäure	0,018
Sand	0,172
	24,192

a) 100 Grm. dieses Präparats und 100 C.-C. der oben genannten Chlorkaliumlösung; Zeit der Berührung 3 Tage.

In der Lösung wurde gefunden:

an Kali	0,1841	Grm.
- Chlor	0,2253	-
- Kalkerde	0,0602	-
- Magnesia	0,0162	-
somit wurde an Kali	0,3016	Grm. und
an Chlor	0,1667	- absorbirt;

dem absorbirten Chlor entsprechen an Kali 0,2227 Grm.

b) 100 Grm. dieses Präparats und 100 C.-C. der oben angeführten Chlorammoniumlösung; Zeit der Berührung 3 Tage.

In der Lösung wurde gefunden:

an Ammoniak	0,0724	Grm.
- Chlor	0,2114	-
- Kalkerde	0,0490	-
- Magnesia	0,0118	-
somit wurde an Ammoniak	0,0866	Grm. und
an Chlor	0,1196	- absorbirt;

dem zurückgehaltenen Chlor entsprechen 0,0571 Grm.

3. Eine weitere Portion desselben Torfes wurde mit heisser Salzsäure ausgezogen, um hierdurch neben den löslichen Humussäuren nehmlich die unorganischen Salze des Torfes zu entfernen. Na

endetem Auswaschen, bis zur Entfernung des Chlors fortgesetzt, wurde dieses Präparat, wie die früheren, zu den Absorptions-Versuchen benutzt.

Dieses Präparat bestand aus:

Wasser	74,51 p. c.
Organischer Substanz	25,30 -
Asche	0,19 -
	100,00 p. c.
in der Asche an Kieselsäure	0,012 -
an Sand	0,165 -

a) 100 Grm. dieses Präparats und 100 C.-C. der Chlorkaliumlösung; Zeit der Berührung 3 Tage.

In der Lösung wurden gefunden:

an Kali	0,2555 Grm.
- Chlor	0,2082 -
somit absorbirt an Kali	0,2677 -
und an Chlor	0,1838 -

dem zurückgehaltenen Chlor entsprechen 0,2456 Grm. Kali.

b) 100 Grm. des Präparats und 100 C.-C. der Chlorammoniumlösung; Zeit der Berührung 3 Tage.

Gelöst geblieben waren:

an Ammoniak	0,0848 Grm.
- Chlor	0,2095 -
somit absorbirt an Ammoniak	0,0742 -
- Chlor	0,1214 -

dem zurückgehaltenen Chlor entsprechen 0,0579 Grm. Ammoniak.

4. Eine andere Portion des Torfes wurde zur Entfernung der in Wasser unlöslichen Humussäuren mit kohlensaurem Natron längere Zeit digerirt und darauf mit Wasser bis zur Entfernung der alkalischen Reaction ausgewaschen. Mit den Humussäuren war durch die Behandlung mit kohlensaurem Natron zugleich ein Theil der löslichen Kieselsäure entfernt. Dieses Präparat bestand somit aus den in Wasser und kohlensauren Alkalien unlöslichen — sogenannten indifferenten — Humuskörpern, dem Humin und Ulmin, und den in Wasser unlöslichen unorganischen Stoffen des Torfes ausser einem Theile der löslichen Kieselsäure.

Die Analyse ergab:

Wasser	81,98 Grm.	
Organische Substanz	9,50 -	
Asche	2,52 -	und in dieser
Phosphorsäure, Eisenoxyd u. Thonerde	0,305 -	
Kohlensaure Kalkerde	1,857 -	
- Magnesia	0,079 -	
Kieselsäure	0,070 -	
Sand	0,214 -	

a) 100 Grm. dieses Präparats und 100 C.-C. der Chlorkaliumlösung; Zeit der Berührung 3 Tage.

Gelöst blieben:

an Kali 0,1776 Grm.
- Chlor 0,2256 -

somit absorbirt:

an Kali 0,3454 -
- Chlor 0,1664 -

dem zurückgehaltenen Chlor entsprechen an Kali 0,2223 Grm.

b) 100 Grm. desselben Präparats und 100 C.-C. der Chlorammoniumlösung; Zeit der Berührung 3 Tage.

Hierbei missglückte die Ammoniak-Bestimmung; an Chlor wurden in der Lösung 0,1828 Grm. gefunden, welchem 0,0707 Grm. Ammoniak entsprechen.

5. Ein weiteres Object der Untersuchung bildeten die bei dem obigen Versuche durch das kohlensaure Natron gelösten Humussäuren; dieselben wurden aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure gefällt und dann zunächst durch Decantation und darauf durch Filtration, was sehr lange Zeit beanspruchte, vollständig von dem gebildeten Kochsalze und der überschüssigen Salzsäure befreit. Im feuchten Zustande bildeten sie eine vollständig schwarze Masse, welche getrocknet und zerrieben ein dunkelbraunes Pulver darstellte, das sehr langsam Wasser aufnahm.

Im feuchten Zustande, in welchem sie zu den Versuchen benutzt wurden, bestanden sie aus:

Wasser	92,31
Humussäuren	7,67
Asche	0,02
	100,00

a) 100 Grm. dieses Präparats und 100 C.-C. der Chlorkaliumlösung; Zeit der Berührung 3 Tage.

In der Lösung wurde gefunden:

Kali 0,246 Grm.
Chlor 0,206 -

somit absorbirt:

an Kali 0,2772 -
- Chlor 0,1860 -

dem zurückgehaltenen Chlor entsprechen 0,2485 Grm. Kali.

b) 100 Grm. des Präparats und 100 C.-C. der Chlorammoniumlösung; Zeit der Berührung 3 Tage.

Gelöst blieben:

an Ammoniak 0,0888 Grm.
- Chlor 0,1950 -

somit absorbirt:

an Ammoniak 0,0702 -
- Chlor 0,1360 -

dem zurückgehaltenen Chlor entsprechen 0,0649 Grm. Ammoniak.

Ferner wurden mit den Humussäuren noch 2 andere Versuche gemacht, bei denen der Wassergehalt derselben etwas grösser, als bei den vorigen Versuchen war; er betrug nämlich 94,25 p. c.

c) 26,46 Grm. derselben und 52,9 C.-C. der Chlorkaliumlösung (auf 100 Grm. 200 C.-C. Lösung); Zeit der Berührung 3 Tage.

Gelöst blieben:

an Kali 0,1800 Grm.
- Chlor 0,1439 -

In der Absorptions-Flüssigkeit war:

an Kali 0,2767 Grm.
- Chlor 0,2074 -

somit absorbirt:

an Kali 0,0967 -
- Chlor 0,0635 -

dem zurückgehaltenen Chlor entsprechen 0,0848 Grm. Kali.

d) 20,51 Grm. der Humussäuren und 41 C.-C. der Chlorkaliumlösung (auf 100 Grm. 200 C.-C. Lösung); Zeit der Berührung 3 Tage.

Gelöst blieben:

an Kali 0,1391 Grm.
- Chlor 0,1115 -

Die Absorptions-Flüssigkeit enthielt:

an Kali 0,2144 Grm.
- Chlor 0,1607 -

somit absorbirt;

an Kali 0,0753 -
- Chlor 0,0492 -

dem zurückgehaltenen Chlor entsprechen 0,0657 Grm. Kali.

Berechnet man die Menge des absorbirten Kalis bei den beiden letzten Versuchen auf 100 Grm. Substanz, so ergiebt sich dieselbe

bei c. zu 0,365 Grm. und
bei d. zu 0,367 -

6. Schliesslich wurde eine Portion des bei 4. angewendeten Präparates noch mit Salzsäure extrahirt, um so die darin löslichen, unorganischen Stoffe zu entfernen. Dies Präparat bestand somit aus den indifferenten Humuskörpern und etwas Sand, nebst geringen Mengen anderer unorganischer Stoffe.

Die Analyse ergab:

Wasser	86,57
Indifferente Humuskörper	12,95
Asche	0,48
	100,00
in der Asche an Sand	0,25

a) 100 Grm. dieses Präparats und 100 C.-C. der Chlorkaliumlösung; Zeit der Berührung 3 Tage.

Gelöst blieben:

an Kali 0,2907 Grm.
- Chlor 0,2261 -

somit absorbirt:

an Kali 0,2225 Grm.
- Chlor 0,1659 -

dem zurückgehaltenen Chlor entsprechen 0,2217 Grm. Kali.

b) 100 Grm. des Präparats und 100 C.-C. der Chlorammoniumlösung; Zeit der Berührung 3 Tage.

Gelöst blieben:

an Ammoniak 0,0899 Grm.
- Chlor 0,1754 -

somit absorbirt:

an Ammoniak 0,0691 -
- Chlor 0,1581 -

dem zurückgehaltenen Chlor entsprechen 0,0635 Grm.

Schliesslich theilt Verf. noch einen Absorptions-Versuch mit einem Teichschlamme mit, welcher auf einem in der Nähe der Akademie Waldau gelegenen Gute gefunden war, und die folgende Zusammensetzung hatte:

Wasser	5,53
Organische Substanz	72,30
Eisenoxyd u. Thonerde	3,54
Kalkerde	1,21
Magnesia	0,03
Phosphorsäure	1,45
Schwefelsäure	0,82
Kieselsäure	3,57
Sand und Thon	10,53
Alkalien und Verlust	1,00
	100,00

Dieser Teichschlamm ist somit sehr reich an Humuskörpern, und enthält zugleich eine nicht unbedeutende Menge löslicher Kieselsäure, welche mit einem Theile der vorhandenen Basen als in Form von wasserhaltigen Silicaten vorkommend angenommen werden kann.

100 Grm. dieses Teichschlamms und 200 C.-C. einer Chlorkaliumlösung mit 0,2092 Grm. Kali; Zeit der Berührung 24 Stunden.

In der Lösung wurden gefunden:

an Kali 0,0985 Grm.
- Kalkerde 0,1590 -
- Magnesia 0,0390 -
somit an Kali absorbirt 0,1077 -

Der besseren Uebersicht wegen sind auf der folgenden Tabelle die sämmtlichen Resultate der obigen Versuche zusammengestellt.

Bezeichnung der zu den Absorptions-Versuchen benutzten Präparate	Die Absorptions-Flüssigkeit enthält:		In der Flüssigkeit waren nach der Absorption gelöst:			
	an Kali resp. Ammoniak Grm.	an Chlor Grm.	an Kali resp. Ammoniak Grm.	an Kalkerde Grm.	an Magnesia Grm.	an Chlor Grm.
1. Roher Torf	0,5232 Kali	0,392	0,2170	0,0697	0,0129	0,2271
	0,159 Ammon.	0,331	0,0758	0,0616	0,0112	0,2223
2. Mit heissem Wasser extrahirter Torf	0,5232 Kali	0,392	0,2216	0,0602	0,0162	0,2253
	0,159 Ammon.	0,331	0,0724	0,0490	0,0118	0,2114
3. Mit heisser Salzsäure extrah. Torf	0,5232 Kali	0,392	0,2555	—	—	0,2082
	0,159 Ammon.	0,331	0,0848	—	—	0,2096
4. Mit kohlens. Natron extrahirter Torf	0,5232 Kali	0,392	0,1776	—	—	0,2256
	0,159 Ammon.	0,331	?	—	—	0,1828
5. Die in kohlens. Natron löslichen Stoffe des Torfs: die Humussäuren	0,5232 Kali	0,392	0,2460	—	—	0,2060
	0,159 Ammon.	0,331	0,0888	—	—	0,1950
6. Mit kohlens. Natron u. Salz extrahirter Torf: die indifferent. Humuskörper	0,5232 Kali	0,392	0,2907	—	—	0,2261
	0,159 Ammon.	0,331	0,0899	—	—	0,1754
7. Teichschlamm	0,2092 Kali	—	0,0985	0,1590	0,0390	—

B. *Verhalten der von den Torf-Präparaten absorbirten Stoffe gegen die lösende Kraft des Wassers.* — Nachdem diese Präparate die angeführten Mengen der Basen absorbirt hatten, war für den Zweck der Arbeit, den Antheil, welchen die Humuskörper an der Absorption nehmen, kennen zu lernen, weiter nothwendig, zu untersuchen, wie innig die Bindung zwischen den absorbirten Basen

somit absorbirt		dem zurückgehaltenen Chlor entspricht an Kali, resp. Ammoniak	Die zu den Versuchen benutzten Präparate enthalten in p. c.							
an Kali, resp. Ammoniak Grm.	an Chlor Grm.	Grm.	an Wasser	an organischer Substanz	an Asche	an Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure	an kohlensaurem Kalk	an kohlensaurer Magnesia	an Kieselsäure	an Sand
0,3062	0,1649	0,2203	66,57	31,65	1,60	0,187	1,184 (d. Kalk als kohlens. berechnet.)	0,024	0,015	0,315
0,0832	0,1087	0,0529								
0,3016	0,1667	0,2227	75,94	22,97	1,09	0,163	0,836	0,033	0,018	0,172
0,0866	0,1196	0,0571								
0,2677	0,1838	0,2456	74,51	25,30	0,19		Spuren		0,012	0,165
0,0742	0,1214	0,0579								
0,3454	0,1664	0,2223	81,98	9,50	2,52	0,305	1,857	0,079	0,070	0,314
?	0,1482	?								
0,2772	0,1860	0,2485	92,31	7,67	0,02	—	Spuren		—	—
0,0702	0,1360	0,0649								
0,2325	0,1659	0,2217	86,57	12,95	0,476		0,229		—	0,247
0,0691	0,1581	0,0635								
							Kalkerde	Magnesia		
0,1077	—	—	5,53	72,30	22,17	3,54	1,21	0,05	3,57	100,52 und Thon

und den Torf-Präparaten sei, da aus der Innigkeit der Bindung auf die Art derselben ein gewiss sicherer Schluss zu ziehen ist. Ist nämlich die Bindung eine rein chemische, so muss die Löslichmachung der absorbirten Basen viel schwieriger sein, als wenn sie eine rein oder theilweise physikalische, auf Flächenanziehung beruhende, ist. Der Grad der Innigkeit der Verbindung zwischen den absorbirten Körpern

und den Absorptionsmitteln ist nun aus der Menge, welche eine gewisse Menge von Wasser von ersteren zu lösen, also letzteren zu entziehen vermag, zu erkennen.

Zu dem Zwecke wurden die einzelnen Torf-Präparate, nachdem sie aus den betreffenden Absorptions-Flüssigkeiten eine gewisse Menge Basis absorbirt hatten, mit reinem Wasser übergossen, eine gewisse Zeit lang in Berührung gelassen, und dann die Lösung von den Präparaten getrennt und untersucht. Hierbei ergaben sich die folgenden Resultate:

I. Roher Torf.

a) Zu demselben wurden 150 C.-C. Wasser gesetzt, das Ganze gut umgeschüttelt, was am ersten Tage mehrfach wiederholt wurde, dann noch 2 Tage stehen gelassen, so dass also die ganze Zeit der Berührung 3 Tage war, und darauf die Lösung durch Filtration vom Torfe getrennt.

In der Lösung wurde gefunden:

an Kali	0,1870	Grm.
- Chlor	0,1210	-
- Kalkerde	0,0305	-
- Magnesia	0,0055	-

Von der ersten Lösung waren beim Torfe noch 24 C.-C. verblieben; diese enthielten:

an Kali	0,0564	Grm.
- Chlor	0,0590	-
- Kalkerde	0,0181	-
- Magnesia	0,0034	-

somit waren von den 150 C.-C. Wasser gelöst:

an Kali	0,1306	Grm.
- Chlor	0,6020	-
- Kalkerde	0,0124	-
- Magnesia	0,0031	-

b) Derselbe wurde ebenfalls mit 150 C.-C. Wasser übergossen und mit demselben weiter, wie bei 1. a), verfahren.

In der Lösung wurden gefunden:

Ammoniak	0,0466	Grm.
Chlor	0,1112	-
Kalkerde	0,0227	-
Magnesia	0,0060	-

Von der ersten Lösung waren beim Torfe 24,5 C.-C. verblieben, in welchen folgende Mengen von Stoffen enthalten waren:

Ammoniak	0,0186	Grm.
Chlor	0,0545	-
Kalkerde	0,0151	-
Magnesia	0,0027	-

somit sind von den 150 C.-C. Wasser gelöst worden;

an Ammoniak	0,0280 Grm.
- Chlor	0,0567 -
- Kalkerde	0,0076 -
- Magnesia	0,031 -

2. Mit Salzsäure extrahirter Torf.

a) Zu demselben wurden 150 C.-C. Wasser gebracht und weiter wie oben verfahren.

Hierbei wurden gelöst:

Kali	0,1148 Grm.
Chlor	0,1236 -

Von der ersten Lösung waren bei dem Torfe 9 C.-C. geblieben, welche

an Kali	0,0230 Grm.
- Chlor	0,0187 - enthielten;

somit sind von den 150 C.-C. Wasser gelöst worden:

an Kali	0,0918 Grm.
- Chlor	0,1048 -

b) Das Präparat ebenso, wie die obigen, mit 150 C.-C. Wasser behandelt.

Hierbei waren gelöst:

Ammoniak	0,0466 Grm.
Chlor	0,0899 -

In den 7 C.-C., welche von der ersten Lösung beim Torfe geblieben waren, waren enthalten:

Ammoniak	0,0059 Grm.
Chlor	0,0147 -

somit waren von den 150 C.-C. Wasser gelöst:

Ammoniak	0,0407 Grm.
Chlor	0,0742 -

3. Die Humussäuren.

a) Dieselben wurden nach der Absorption mit 150 C.-C. Wasser, wie oben, behandelt.

Hierbei wurden gelöst:

Kali	0,1959 Grm.
Chlor	0,1485 -

Bei den Humussäuren waren von der ersten Lösung 30,5 C.-C. geblieben; in diesen waren enthalten:

an Kali	0,0750 Grm.
- Chlor	0,0628 -

somit waren von den 150 C.-C. Wasser gelöst worden:

an Kali	0,1209 Grm.
- Chlor	0,0857 -

b) Die Humussäuren, wie oben, mit 150 C.-C. Wasser behandelt. In der Lösung wurden gefunden:

an Ammoniak 0,0560 Grm.
- Chlor 0,1383 -

Von der ersten Lösung waren bei den Humussäuren 16 C.-C. geblieben; diese enthielten:

an Ammoniak 0,0141 Grm.
- Chlor 0,0312 -

somit waren von den 150 C.-C. Wasser gelöst worden:

an Ammoniak 0,0419 Grm.
- Chlor 0,1071 -

4. Die indifferenten Humuskörper.

a) Dieselben wurden mit 200 C.-C. Wasser, wie oben, behandelt; hierbei waren in Lösung getreten:

Kali 0,2132 Grm.
Chlor 0,2242 -

In den 8 C.-C., welche bei den Humuskörpern von der ersten Lösung verblieben, waren enthalten:

Kali 0,0233 Grm.
Chlor 0,0151 -

Bezeichnung des Versuchs-Materials:		Menge des angewandten Wassers Grm.	Bei dem Torfe verblieben Stoffe: Kali, resp. Ammoniak	Kalkerde	Magnesia	Chlor
1. Roher Torf	Kali	150	0,0564	0,0181	0,0034	0,0590
	Ammoniak	150	0,0186	0,0151	0,0027	0,0545
2. Mit Salzsäure extrah. Torf	Kali	150	0,0230	—	—	0,0187
	Ammoniak	150	0,0059	—	—	0,0147
3. Humussäuren	Kali	150	0,0750	—	—	0,0628
	Ammoniak	150	0,0141	—	—	0,0312
4. Indifferente Humuskörper	Kali	200	0,0233	—	—	0,0151
	Ammoniak	200	0,0036	—	—	0,0070

somit waren von den 200 C.-C. Wasser gelöst worden:

an Kali 0,1899 Grm.
- Chlor 0,2061 -

b) Die indifferenten Humuskörper mit 200 C.-C. Wasser wie oben behandelt; hierbei waren in Lösung getreten:

an Ammoniak 0,0514 Grm.
- Chlor 0,1754 -

In den 4 C.-C., welche von der ersten Lösung bei den Humuskörpern verblieben, waren enthalten:

an Ammoniak 0,0036 Grm.
- Chlor 0,0070 -

somit von den 200 C.-C. Wasser gelöst:

an Ammoniak 0,0478 Grm.
- Chlor 0,1684 -

Diese Zahlen zeigen, dass schon durch die $1^1/_2$ bis zweifache Menge von Wasser, in welcher die absorbirten Stoffe vor der Absorption enthalten waren, $^1/_3$ bis über die Hälfte in Lösung übergeführt wird, was beweist, dass die Bindung eines — mehr oder weniger — grossen Theils der absorbirten Stoffe keine sehr innige gewesen ist.

Die eben angeführten Resultate sind in beistehender Tabelle der besseren Uebersicht wegen kurz zusammengestellt.

An das Wasser abgegebene Stoffe:				Vom Wasser gelöste Stoffe:				Die Menge der absorbirten Stoffe betrug:	
Kali, resp. Ammoniak	Kalkerde	Magnesia	Chlor	Kali, resp. Ammoniak	Kalkerde	Magnesia	Chlor	Kali, resp. Ammoniak	Chlor
0,1870	0,0305	0,0065	0,1210	0,1306	0,0124	0,0031	0,0620	0,3062	0,1649
0,0466	0,0227	0,0060	0,1112	0,0280	0,0076	0,0031	0,0567	0,0832	0,1087
0,1148	—	—	0,1236	0,0918	—	—	0,1048	0,2677	0,1838
0,0466	—	—	0,0899	0,0407	—	—	0,0742	0,0742	0,1214
0,1959	—	—	0,1485	0,1209	—	—	0,0857	0,2772	0,1860
0,0560	—	—	0,1383	0,0419	—	—	0,1071	0,0702	0,1360
0,2132	—	—	0,2242	0,1899	—	—	0,2061	0,2325	0,1659
0,0514	—	—	0,1754	0,0478	—	—	0,1684	0,0691	0,1581

C. Die Schlüsse aus den Versuchen mit den Torf-Präparaten.

Aus den Versuchen mit den Torf-Präparaten lassen sich die folgenden Schlüsse ziehen:

1. Der Torf besitzt ein nicht unbedeutendes Absorptions-Vermögen.

2. Die absorbirten Basen sind theils chemisch, theils mechanisch gebunden.

3. Der chemische Act der Absorption ist durch die an Stelle der absorbirten in Lösung getretenen Basen bewiesen.

4. Der mechanische ist anderseits dargethan.

a) Durch das mit der Basis zurückgehaltene Chlor. — Alle bisherigen Experimentatoren haben gefunden, dass die Ackererde für Chlor kein Absorptions-Vermögen besitzt. Wenn man nun hier nicht unwesentliche Mengen von Chlor durch den Torf und die Torf-Präparate zurückgehalten sieht, so kann hierbei sicherlich nicht von einer eigentlichen Absorption, sondern nur von einem mechanischen Zurückhalten die Rede sein.

b) Durch die Leichtigkeit, mit welcher mittels verhältnissmässig geringer Mengen Wassers ein nicht unbeträchtlicher Theil der absorbirten Basis wieder in Lösung übergeführt wird: Die $1^1/_2$fache bis 2fache Menge des Wassers, in welchem die absorbirte Basis vor der Absorption gelöst war, löst schon mehr als $^1/_3$ bis über die Hälfte derselben wieder auf.

5. Zur chemischen Bindung der Basen aus Salzen, mit Ausnahme der kohlensauren, ist die Gegenwart von Carbonaten oder die von humussauren Salzen nothwendig; die kohlensauren Salze bewirken vor der Absorption die Zerlegung der Salze.

6. Die durch Flächenanziehung vom Boden zurückgehaltenen Basen werden in der Verbindung, in welcher sie zum Boden gebracht sind, in demselben festgehalten, z. B. bei den Versuchen des Kalis als Chlorkalium, des Ammoniaks als Chlorammonium.

7. Bei dem zu den Versuchen benutzten Torfe übertrifft das auf Flächenanziehung beruhende Absorptionsvermögen das durch chemische Bindung bewirkte.

III. Erklärung der Absorptions-Erscheinungen nach den bis jetzt vorliegenden Versuchen.

Aus seinen früheren Arbeiten im Vereine mit diesen neuesten Untersuchungen gelangt der Verf. zu der Ansicht, dass die Absorption auf zweifache Weise erfolgt und zwar: 1. durch chemische Verbindung vermöge der wasserhaltigen Silicate und der Humuskörper des Bodens. 2. Durch Flächenanziehung.

1. *Der chemische Act bei der Absorption.* a) Die grösste Menge der absorbirten Basis wird auf chemischem Wege gebunden und zwar spielen hierbei, bei der verhältnissmässig geringen Menge von Humuskörpern, welche die Ackererden enthalten, die wasserhaltigen Silicate

die Hauptrolle. — Die chemische Bindung der Base[illegible] bewiesen: α) Durch die in Lösung getretenen Basen, deren Me[illegible]i den Versuchen mit den reinen Silicaten der Menge der absorbir[illegible] Basis äquivalent und bei allen Versuchen mit Ackererde, bei denen eine Bestimmung der in Lösung getretenen Basen erfolgte, ziemli[illegible] äquivalent war. β) Durch die Kraft, mit welcher die absorbirte Basis von der Erde zurückgehalten wird, so dass eine bedeutend grössere Menge von Wasser zur Lösung derselben erforderlich ist, als die Menge beträgt, in welcher dieselbe vor der Absorption gelöst war. γ) Durch die Thatsache, dass Salzsäure die absorbirte Basis vollständig wieder in Lösung überzuführen vermag. Diese Thatsache hält Verf. mit für einen der bedeutendsten Factoren, welche für den chemischen Act bei der Absorption sprechen, denn wäre dieselbe nur eine mechanische Erscheinung, so ist nicht erklärlich, weshalb Salzsäure die ganze Menge der absorbirten Basis leicht löst, während vom Wasser eine so sehr vielfach grössere Menge zur Wiederauflösung erforderlich ist. —

b) Für die Absorption der Basen aus ihren Salzverbindungen durch die Silicate des Bodens ist die Anwesenheit kohlensaurer Salze nicht erforderlich.

c) Bei der Bindung der Basen durch die Humuskörper muss aber, wenn dieselben nicht als kohlensaure Salze mit dem Boden in Berührung kommen oder wenn im Boden keine humussauren Salze vorhanden sind, eine vorherige Zerlegung der Salze durch Carbonate erfolgen.

2. *Der mechanische Act der Absorption.* a) Dass ein Theil der absorbirten Basis nur durch Flächenanziehung vom Boden festgehalten wird, zeigen des Vf.s Versuche mit den Torfpräparaten, sowie die mit den Erden, aus welchen die Silicate theilweise entfernt waren und bei welchen durch die Behandlung mit Salzsäure und kohlensaurem Natron die Oberfläche bedeutend vermehrt worden war. Ferner sind hier noch die Erörterungen MULDER's, welche dieser in seiner Chemie der Ackerkrume Bd. I. S. 340—348 niedergelegt hat und in denen er darthut, dass die Flächenanziehung ebenfalls zur Fixirung der Basen beiträgt, zu erwähnen; sowie die Thatsache, dass bei den vielen vorliegenden Versuchen, bei denen die gelösten Basen bestimmt, diese der absorbirten Basis ziemlich äquivalent sind.

b) Die durch Flächenanziehung fixirten Basen werden vor Allem in der Verbindung, in welcher sie mit dem Boden in Berührung gebracht sind, von demselben zurückgehalten. (*Annalen der Landwirthschaft Bd. 48. S. 248. Vom Verf. mitgetheilt.*)

Kleine Mittheilungen.

Ueber den phosphorsauren Harnstoff, von Dr. LEHMANN in Pommeritz bei Bautzen. — Bei seinen Untersuchungen über die Ernährung des Schweines wurde der Verf. auf die Entdeckung dieser bis dahin unbekannten Verbindung des Harnstoffes mit Phosphorsäure durch die Beobachtung geführt, dass der Schweineharn nach Fütterung mit reiner Kleie freie Phosphorsäure neben saurem phosph

Kalke und p[illegible] Phosphorsaurer Magnesia enthielt; es schien ihm nicht wahrscheinlich zu sein, dass di[illegible] f[illegible]tnissmässig grossen Mengen Phosphorsäure, welche er gefunden hatte, ohne V[illegible]dung mit einem anderen Stoffe in dem Harne enthalten sein könnten, und der Versu[illegible] zeigte in der That, dass der Harnstoff sich mit der Phosphorsäure zu einer sehr [illegible]lichen, wiewohl leicht in schönen, grossen, glänzenden, wasserhaltigen Krystalle[illegible]darstellbaren Verbindung vereinige. Die Krystalle verwittern nicht und enthalten auf 1 Atom Phosphorsäure 1 Atom Harnstoff, 3 Atom Wasser

$$\left.\begin{matrix} + \\ \text{Ur} \\ \text{HO} \\ \text{HO} \end{matrix}\right\} PO_5 + \text{aq.}$$

Die Krystallform des phosphorsauren Harnstoffs hat v. Kobell bestimmt:

Die Krystalle gehören zum rhombischen Systeme. Wählt man das gewöhnlich als Sechseck erscheinende Pinakoid als das basische, so ist die herrschende Combination

$$0\,P\,.\,P\,.\,\infty\bar{P}2\,.\,2\breve{P}\infty\,.\,4\breve{P}\infty\,.\,\infty\breve{P}\infty$$

Dazu kommen noch untergeordnet ein Prisma und eine Pyramide. Die Winkel von P sind:

An den schärferen Scheitelkanten 103° 20′
- - stumpferen - 144° 14′
- - Randkanten 88° (gemessen).

Die Winkel der Basis sind 127° 32′ und 52° 28′.

Axe: Makrodiagonale : Brachydiagonale = 0,4346 : 1 : 0.4928.

Es sind ferner die Winkel von $\infty\bar{P}2$ = 151° 56′ und 28° 4′.

$2\breve{P}\infty : 0\,P$ = 139° (gemessen 140°)
$4\breve{P}\infty : 0\,O$ = 120° (gemessen 121°).

Die Flächen sind etwas rauh und konnte nur der Reflex eines Kerzenlichtes für die Messungen benutzt werden. *(Nach einer Mittheilung v. Liebig's in der k. bayer. Akad. der Wissensch. zu München. — Buchner's Repert. Bd. 15. S. 224.)*

Entfernung der organischen Substanzen aus alten Silberbädern. Man giesse das Bad in eine helle Glasflasche und tröpfle soviel Ammoniak zu, dass die Flüssigkeit entschieden alkalisch reagirt. Drei bis vier Tropfen genügen meist für 20 Unzen Silberbad. Dann giesst man eine Drachme Chlornatriumlösung (Chlornatrium 1, Wasser 24. Hiervon 1 auf 160 Bad.) hinzu und schüttelt gut um. Sodann wird die Flüssigkeit gesonnt, das heist in das hellste Licht, wenn möglich in die Sonne gestellt. Die Flasche wird nicht verkorkt, sondern mit einem Stück Fliesspapier geschlossen, wodurch Alkohol und Aether entweichen, aber kein Staub eindringen kann. Von Zeit zu Zeit wird die Flasche geschüttelt. Nach Verlauf von einigen Tagen wird die Flüssigkeit über dem schwarzen Niederschlage ganz klar und ungefärbt sein. Die Flüssigkeit wird dann mit einer bekannten Menge Wasser verdünnt, um den Iod- und Bromsilbersalpeter zu zersetzen. Man filtrirt und setzt darauf erst die entsprechende Menge salpetersaures Silber zu. Nachdem man das Bad mit etwas Salpetersäure angesäuert, wird man finden, dass es wieder sehr gut arbeitet. Will man ein Papiersilberbad in ein Collodionsilberbad verwandeln, so verdünnt man es vor dem Belichten; nach dem Klären und Filtriren muss es mit etwas Iodkaliumlösung versetzt werden. *(Photogr. Archiv 1865. S. 245.)*

Um Flaschen mit lichtempfindlichen Substanzen, wie Chlorwasser, etc. für die chemischen Lichtstrahlen undurchdringlich zu machen, verwendet S. Gibbons in Melbourne Gaze oder andere lockere Gewebe, die mit einer mit saurem chromsauren Kali versetzten Lösung von Gelatine bestrichen sind. Dem Lichte ausgesetzt, wird diese Lösung bekanntlich in Wasser unlöslich; man kann ihr auch Pigmente, z. B. Russ, beimischen. *(Deutsche Industriezig. 1865. S. 327.)*

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

REGISTER.

Neue Folge. Elfter Jahrgang. 1866.

I. Sach-Register.

Absorptionsspectrum, Erscheinungen beim — des Dydims (R. Bunsen) 655.

Absorption u. dialytische Trennung von Gasen mittels colloidaler Diaphragmen (T. Graham) 1017.

Absorptionsfähigkeit des Bodens Beitrag zur Erklärung der — für die Basen (E. Heiden) 1095.

Absorptions-Versuche mit einigen Bolusarten und einigen künstlich dargestellten wasserhaltigen Silicaten (E. Heiden) 1096.

Acaroidharz (H. Hlasiwetz u. L. Barth) 440.

Acediamin (A. W. Hofmann) 313.

Acetodichlorhydrin (Truchot) 153.

Acetoformobenzoësäure Aethyl (A. Naquet u. W. Louguinine) 494.

Aceton, Synthese des — (Ed. Linnemann) 349.

Acetotrichlorhydrin (Truchot) 975.

Acetylen, Bildung des — bei unvollkommenen Vorbrennungen (Berthelot) 151; Bemerkungen über Eigenschaften des — (Berthelot) 277; Einwirkung der Wärme auf — (Berthelot) 577; Einwirkung von H unter Einfluss von Platinschwarz auf — (P. de Wilde) 847; über das (Berthelot) 859; die Polymeren des — (Berthelot) 937.

Acetylen- u. Glykolreihe, Kenntniss der (A. Bauer) 168.

Acethylkampher (H. Baubigny) 969.

Ackererde, über die Absorption der — (W. Knop) 782.

Ackererden, Analyse der — Stickstoffgehalt derselben (Alex. Müller) 717.

Acolyctin u. Lycoctonin, zwei neue Alkaloide aus Aconitum lycoctonum (F. Hübschmann) 79.

Adamin, eine neue Mineralspecies (C. Friedel) 544.

Adamin, eine neue Mineralspecis (Friedel) 1103.

Aepfelessenz, Darstellung von — (Piésse) 944.

Aepfelsäure, Bernsteinsäure u. Maleïnsäure die — (J. G. Gentele) 656.

Aequivalente von Kobalt und Nickel (Erw. v. Sommaruga) 1009.

Aeschinit, Prüfung des — auf Zirkonerde (Hermann) 687.

Aethenyl (A. W. Hofmann) 313.

Aethenyldiamin (A. W. Hofmann) 313.

Aethenyldiphenyldiamin (A. W. Hofmann) 308.

Aethenyltriphenyldiamin (A. W. Hofmann) 308.

Aether u. Verbindungen. Ueber die Borsäureäther (H. Schiff u. E. Bechi) 24 u. 268; Tricarballylsäure-Aethyläther (M. Simpson) 219; Tricarballylsäure-Amyläther (M. Simpson) 220; die chlorirten Methyläther (Butlerow) 480; der Styphninsäure- u. Oxypikrinsäureäther (J. Stenhouse) 680; über den Pseudo-Propyl-Aethyl-Aether (W. Morkownikoff) 743; über den Phenyläther (C. Lesimple) 830; über den Allyl-Aethyläther (Oppenheim) 879; über einen Aether der Wolframsäure (A. L. Maly) 952.

Aethyläther, isobuttersaurer — (W. Morkownikoff) 743.

Aethyl-Amyl (Schorlemmer) 68.

Athylamyläthervaleral (E. Greiner) 841.

Aethylchlorhydrargomercaptoglykolat (J. Wislicenus) 200.
Aethyl-Corydalin- u. Iodür — (Wicke) 244.
Aethyldiazobenzolimid (P. Griess) 101.
Aethyldioxysulphocarbonat (C. Drechsel) 383.
Aethyldivaleriansäure (E. Greiner) 840.
Aethylen, Wirkung von essigsaurem Chlor auf — (Schützenberger u. Lippmann) 141.
Aethylen u. Aethylenwasserstoff, Einwirkurg der Wärme auf — (Berthelot) 578; Einwirkung von Hitze auf — (Berthelot) 886.
Aethylen, Amylen u. Propylen, Oxydation von — durch übermangansaures Kali (P. Truchot) 926.
Aethylenalkohol (A. Geuther) 789.
Aethylendiäthylsulphin-Platinchlorid (Fr. Dehn) 117.
Aethylendibutylencarbonsäure (E. Greiner) 840.
Aethylendimethylencarbon-Aethylenammoniak (A. Geuther) 798.
Aethylendimethylencarbonsäure (A. Geuther) 789; deren Salze 794; Vorkommen der — im Organismus 801.
Aethylidenchlorür, Einwirkung von Natrium auf — (B. Tollens) 266.
Athylkampher (H. Baubigny) 968.
Aethylparoxybenzoësäure (A. Ladenburg) 852.
Aethylphosphorigsäurechlorür (N. Menschutkin) 897.
Aethylschweflige Säure, über — (G. Wischin) 913.
Aethyltoluol (G. Glinzer u. R. Fittig) 91.
Aethyl-Xylol (R. Fittig) 479; u. Methylxylol, über das — (Th. Ernst u. R. Fittig) 908.
Aethylxylolschwefelsäure, einige Salze der — (Th. Ernst u. R. Fittig) 911.
Aethylwasserstoff, Constitution des — (H. Debus) 370.
Aetzkali s. Kali.
Aetznatron, Vorkommen von Vanadium in dem — (A. Baumgarten) 367.
Aetznatron s. Natron.
Affinität, chromometrische Studien
Affinität, Capillar — (Jullien) 1055.
über — (Alex. Müller) 717; — chemische — Einfluss der Mengenverhältnisse auf dieselbe; Beobachtungen an einigen Doppelchloriden u. oxalsauren Salzen (G. Rainey) 718. — u. Wärme — (Sainte Claire Devlile) 385.
Agriculturchemisches. Bildung der Kohlensäure aus Gartenerde beim Liegen derselben an der Luft (F. Varrentrapp) 41; Asphyxie der Blätter (V. Jodin) 107; über die Concretionen in den Birnen (Jul. Erdmann) 401. Assimilation stickstoffhaltiger Körper (Harn-, Hippursäure u. salzsaures Guanin) durch die Pflanze (S. W. Johnson) 480; über die stickstoffhaltigen Nahrungsmittel der Pflanzen (W. Wolf u. W. Knop) 774; die Absorption der Ackererde (W. Knop) 782; verschiedenheit der Asche in den einzelnen Bestandtheilen der Kartoffel (A. Vogel) 831; Analyse der Ackererden und Stickstoffgehalt derselben (Alex. Müller) 717; Beitrag zur Erklärung der Absorptionsfähigkeit des Bodens für die Basen (E. Heiden) 1065.
Akrylharz, Myrrhe u. Aldehydharz (H. Hlasiwetz u. L. Barth) 443.
Alaun, Anwendung des — zur Klärung schlammiger Wässer (Jeunet) 223.
Alaun s. Kalialaun.
Aldehydharz, Myrrhe u. Akrylharz (H. Hlasiwetz u. L. Barth) 443.
Alizarin. Darstellung von — in kleinem Maassstabe (J. W. Young) 912.
Alkalimetalle, Einwirkung der — auf Kohlenwasserstoff (Berthelot) 584; — ein neues Reactionsmittel auf — (Debray) 880.
Alkaloide, zwei neue, aus Aconitum lycoctonum (F. Hübschmann) 79; Jamaicin identisch mit Berberin (J. Gastell) 383; Nachweisung der — (Rud. Wagner) 589.
Alkohol, Verbindung des — mit Wasser s. Weingeist; — ein neuer viersäuriger — Naphtenalkohol (Rob. Neuhoff) 77.
Alkohole, über die tertiären — (A. Butlerow) 273; — einige — (J. Gentele) 656; — wasserfreie — Einwirkung derselben auf Dreifachchlorphosphor (N. Menschutkin) 897;
Alkoholradicale, Oxydation zweiatomiger — durch übermangansaures Kali (P. Truchot) 926.
Allantoin u. Hydantoïnsäure, über dieselben (A. Baeyer) 71.
Allyl-Aethyläther (Morkownikoff) 319; — über den — (Oppenheim) 879.
Allylen, Geschichte des — (Oppenheim) 109.
Allylendibromür (Oppenheim) 109.

Allylendiiodhydrat (Oppenheim) 110.
Allyleniodür (Oppenheim) 109.
Allylenmonoiodhydrat (Oppenheim) 110.
Allylentetrabromür (Oppenheim) 109.
Allylreihe, Isomerie der — (Oppenheim) 534.
Aloësuccotrina, Untersuchung derselben (Czumpelik) 29.
Aloisinsäure (O. Rembold) 410.
Aloisol, das — (Otto Rembold) 408.
Amantin, über das — (Letellier) 1103.
Ameisensäure, über eine physiologisch interessante Eigenschaft der — (Jodin) 139; Bildung der der — homologen Säuren (J. G. Gentele) 656.
Ameisensäure-Aether, Einwirkung von Natrium auf — (E. Greiner) 833.
Ameisensäure u. Valeriansäure, Untersuchungen über die — (E. Greiner) 833.
Amidobenzoësäure u. Amidodracylsäure (P. Geitner u. F. Beilstein) 399 u. 711.
Amidodinaphtylimid u. Diazoamidonaphtol (C. A. Martius) 545.
Amidodiphenylimid, eine neue organische Base (C. A. Martius u. P. Griess) 321.
Amidodracylsäure u. Amidobezoësäure (P. Geitner u. F. Beilstein) 399. u. 711.
Amidogene, Nitrosogene u. Amido-Nitrosogene (Mills) 232.
Amidovaleriansäure (R. Fittig) 334; (J. Clark u. R. Fittig) 916; Verbindungen der — mit Säuren u. Metallen 917.
Amidoxylsäure (H. G. Hirzel) 1055.
Amine, aromatische — Einwirkung des Phosphortrichlorid auf die Salze derselben (A. W. Hofmann) 305.
Ammoniak, Einwirkung des — auf glühende Kohle (G. Lunge) 111; Gehalt der Luft an — (A. Müller) 255; chlorsaures-, als Oxydationsmittel u. Darstellung von Anilinschwarz (Rosenstiel) 297; antimonsaures u. chlorsaures — Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf dasselbe (W. Müller) 562; schwefligsaures — Verhalten der Uranoxydlösungen zu demselben (A. Remelé) 630; — und Salpetersäure aus Stickoxydul (J. Persoz) 46; — u. Phenyloxydhydrat, Einwirkung von atmosphärischer Luft auf dies. (E. Schmidt) 336.
Ammonium, über Schwefelcyan — u. salpetersaures Silberoxyd-Ammon in der Photographie (M. Meynier) 42.
Amyläthylschwefeloxyd (A. Saytzeff) 956.
Amylen, Eigenthümlichkeiten im Verhalten des — (E. Erlenmeyer) 319; Aethylen u. Propylen, Oxydation von — durch übermangansaures Kali (P. Truchot) 926.
Amylen, Einwirkung von Chlor auf — (A. Bauer) 1025.
Amylen, gechlortes (A. Bauer) 1026.
Amylphosphorigsäurechlorür (N. Menschutkin) 899.
Amylenbromid, gebromtes — (A. Bauer) 1026.
Amylenchlorid, gechlortes — (A. Bauer) 1026; zweifach gechlortes — 1027.
Analyse, gasvolumetrische — mit besonderer Berücksichtigung der CO_2 Bestimmung (E. Dietrich) 656; quantitative — gemischter Flüssigkeiten mittelsihres Brechungsexponenten u. ihrer spec. Gewichte (H. Landolt) 131.
Analyse, s. a. Maassanalytische Bestimmungen, Elementaranalyse, Agriculturchemisches, Mineralien und Mineralwässer.
Anethol, Constitution des — (Ladenburg u. Leyerkus) 959.
Anhydrit, Darstellung des — auf nassem Wege und Verhalten des Gypses im Wasser bei höheren Temperaturen (F. Hoppe-Seiler) 217.
Anilin, Bildung aus Diazobenzolimid (P. Griess) 103; Einwirkung von Chromsäure auf — (Georges Delvaux) 189; Beiträge zur Technologie des — (M. Reimann) 326; die Fabrikation des zur Farbenbereitung geeigneten — (Gebrüd. Depouilly) 410; Verbessertes Verf. zur technischen Darstellung des — (R. Brimmeyr) 660.
Anilinblau, über das in Wasser lösliche — (Jacobsen) 607; in Wasser lösliches (M. Vogel) 662. u. 720.
Anilinfarbenfabrication, Technik der — (M. Reimann) 328.
Anilin-Olive (M. Vogel) 661.
— -Orange (M. Vogel) 662.
Anilinroth, billiges — u. Anwendung desselben zur Herstellung von Modefarben, gelbbraunen u. rothbraunen Farben 665.
Anilinschwarz, ein neues — (Alfred Paraf) 44; Erzeugung des — u. über das chlorsaure Ammoniak als Oxydationsmittel (Rosenstiel) 297; über die

Rolle, welche das Kupfer bei der Bildung von — spielt (Rosenstiel) 313; Luca's — (M. Vogel) 660; — (Lauth) 735.
Anisakohol, Constitution des — (S. Cannizzaro) 167.
Anisetylchlorür (Cannizzaro) 167.
Anisol, Verhalten des — gegen Iodwasserstoff (C. Gräbe) 895.
Anissäure (C. Gräbe) 885.
Anissäure u. ihre Homologen, Synthese der — (A. Ladenburg) 849.
Anisstearopten (H. Hlasiwetz u. L. Barth) 456.
Anode, über Wasserstoffentwicklung an der — (W. Beetz) 654.
Anthracite, Backkohlen, Gaskohlen, Sandkohlen, Sinterkohlen Unterscheidungsmerkmale der — (H. Fleck) 993.
Antimon, Nachweis des — durch die Löthrohrprobe (E. J. Schapmann) 591.
Antimonoxyd, krystallisirtes — und dessen Verbindungen (A. Terreil) 268.
Antimonspeisen (C. Rammelsberg) 987.
Antimonwismuthspeisen (C. Rammelsberg) 988.
Apatitkrystalle von Apatit von Jumilla, über — welche zur Darstellung von Cer, Lanthan und Didym dienen können (R. de Luna) 1103.
Apfelbaum, Notiz über die Bestandtheile der Wurzelrinde des — (Fr. Rochleder) 957.
Apparate. Unterlagen zum Erhitzen über Gasflammen (Fresenius) 15; Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure, welche sich aus Steinkohlen und anderen Materialien beim Liegen derselben an der Luft bildet (F. Varrentrapp) 37; über Vorlesungsversuche (A. W. Hofmann) 47; Apparate zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen und unorganischen Stoffen zugleich neben Kohlenstoff und Wasserstoff (Gilbert Wheeler) 138; Verstraet's Schwefelsäurefabricationsapparat ohne Bleikammer (Barreswil) 154; verbesserte — zur Umwandlung des Roheisens in Stabeisen und Stahl (Morgan Morgans) 187; über einen praktischen Apparat zum Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren (Erlenmeyer) 685; der Hydropyropenofen und seine Anwendung zum Zugutemachen der Kupfererze 896; zur Nachweisung schlagender Wetter (G. Fr. Ansell) 654; Hohöfen zur unmittelbaren Erzeugung von Stabeisen und Stahl (E. C. A. Chenot) 655; Vorrichtungen zum Schlämmen der Kreide (J. G. Gentele) 656; Apparate zur PO_5 anhydrid Bereitung (Grabowski) 686; Polarisationsinstrument (Jellett) 687; Woodword's patentirter Kupolofen (C. Kappesser) 687; Construction der von Dumas und Régnault zur Prüfung der Helligkeit der Leuchtgasflamme benutzten photometrischen Apparate, sowie über eine von Deleuil construirte Wage mit automatischer Signalvorrichtung (F. Leblanc) 688; Apparat zur Beleuchtung mittels Luft, welche durch Petroleum carbonisirt ist (Marcus) 688; rotirender Puddelofen (Menelaus) 688; Continuirlicher CO_2-Erzeugungsapparat und Klärapparat für Zuckerfabriken (A. Perret) 718; Beschreibung eines Ozonographs und Lichtstärkemessers, der alle halben Stunden das atmosphärische Ozon u. die chemische Wirkung des Lichts selbst registrirt (A. Poey) 718. Apparate, um die zur Zersetzung eines Körpers nöthige Wärmenge (einem elektrischen Strom entlehnt) zu messen (P. A. Favre) 1018. neue Modification des Kobell'schen Stauroskops und des Nörremberg'schen Polarisationsmikroskops (A. Bregina) 1103.
Argentacetyl-Chlorür-u. Sulphat (Berthelot) 581.
Argentacetyloxyd (Berthelot) 581.
Argentallyl (Berthelot) 584.
Arragonit, Psilomelan u. Okenit, über — (E. E. Schmidt) 719.
Arsenspeisen (C. Rammelsberg) 987.
Asafoetida (H. Hlasiwetz u. L. Barth) 433.
Asche der einzelnen Bestandtheile der Kartoffel (A. Vogel) 831.
Asperolith (R. Hermann) 574.
Asphyxie der Blätter (V. Jodin) 107.
Assimilation, stickstoffhaltiger Körper durch die Pflanze (S. W. Johnson) 480.
Atakamit, ein seltenes Mineral aus Bolivien (v. Bibra) 654.
Atmosphäre s. Luft, atmosphärische.
Atomicität, über — (C. Delavaud) 655.
Atomwärme, über die — (Gust. Schmidt) 513.
Augit, Vorkommen des — als Fumarolenbildung (G. v. Rath) 985.
Aurosacetyl (Berthelot) 582.
Axinit, über den — Krystallographisches (G. v. Rath) 718.
Axinit, Beitrag zur Kenntniss des — (G. vom Rath) 1104.

Azelainsäure, Heptylwasserstoff aus — (Schorlemmer) 69.
Backkohlen, Gaskohlen, Sandkohlen, Sinterkohlen und Anthracite, Unterscheidungsmerkmale der — (H. Fleck) 993.
Bäume, Physiologie der — (Arth. Gris) 464.
Baryt, Kalk, Strontian und Talkerde, Bestimmung der von — absorbirten Gasarten (E. Reichardt) 770; mangansaurer — Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf denselben bei höherer Temperatur (W. Müller) 563.
Baumwollengarn, vorzügl. Schwarz auf das — 702.
Bayldonit, wasserhaltiges arsensaures Kupferoxyd-Blei (A. H. Church) 255.
Beleuchtung, Apparat zur — mittels Luft, welche durch Petroleum carbonisirt ist (Marcus) 688.
Benylen, ein neuer Kohlenwasserstoff (A. Bauer) 169.
Benzensäure, ein neues Homologes der Benzoësäure (Carius) 87.
Benzensaure Salze (Carius) 88.
Benzodichlorhydrin (Truchot) 153.
Benzoësäure, neue Darstellungsmethode (Paul u. Ernst Depouilly) 63; ein neues Homologes der — (Carius) 87.
Benzoësäuretrichlorid (H. Limpricht) 935.
Benzol, Verhalten der Homologen des — gegen Chlor (Beilstein u. P. Geitner) 961; dreifach gechlortes, Verhalten des — zu einigen Agentien (C. Lesimple) 158.
Benzolkohlenwasserstoffe, im canadischen Steinöle (C. Schorlemmer) 719.
Benzolreihe, Kohlenwasserstoffe der (R. Fittig) 479.
Benzoylwasserstoff, Einwirkung von Natriumamalgam auf — (A. Claus) 81.
Benzoin, Beobachtungen über — (N. Zinin) 1083.
Benzyläther (H. Limpricht) 932.
Benzyldiphenyldiamin (A. W. Hofmann) 311.
Benzyldisulphür (C. Märker) 165.
Benzyl-Quecksilber (Campisi) 112.
Benzylsulphhydrat (Märker) 161.
Benzylsulphür (C. Märker) 165.
Berberin identisch mit Jamaicin (J. Gastell) 383.
Bernsteinsäure, Entstehung der — im thierischen Stoffwechsel (G. Meissner u. F. Jolly) 239.
Bernsteinsäure, die — (J. G. Gentele) 656.
Bernsteinsäureäther, Einwirkung von Chlorbenzoyl auf — (K. Kraut) 510.
Bessemern, die Erfahrungen u. Fortschritte mit dem — (Tunner) 525.
Bier und Wein, Gerbsäuregehalt des — (A. Vogel jun.) 175.
Bier, Milch- u. Essigsäuregehalt des — (A. Vogel) 400.
Bier, Fällung des — durch Eisenchlorid (J. C. Lermer) 1087.
Bierstein, Zusammensetzung des — (J. C. Lermer) 1087.
Birnen, Concretionen der — (Jul. Erdmann) 401.
Bittermandelöl, Einwirkung des Succinchlorids auf das — (O. Rembold) 413.
Bittermandelölharz (H. Hlasiwetz u. L. Barth) 451.
Blätter, Asphyxie der — (V. Jodin) 107; die Functionen der — (Corenwinder) 751.
Blausäure, Pikrinsäure als Reagens auf — (A. Vogel) 400.
Blei, Bestimmung des — als Schwefelblei (Aug. Souchay) 47; gediegen — Vorkommen des — in den Eisen- u. Manganlagerstätten von Pa-sberg in Wermland (L J. Igelström) 75; Corrosion des — in Wasser (Stalmann) 831; Silber, Wismuth und Mangan, Bestimmung von — auf elektrolytischem Wege (C. Luckow) 688; Eisen, Einwirkung von Seewasser auf — (C. Calvert) 48; und Zink, Bestimmung von — als Schwefelmetalle (Alex. Classen) 221; und Zinn, volumetrische Bestimmung von — (Gräger) 222.
Bleilegirungen, Wismuthgehalt der — (A. Patera) 717.
Bleisuperoxyd zur Schwefelbestimmung in organischen Körpern (C. M. Warren) 381.
Blut, Darstellung aus dem — und qualitativer Nachweis minimaler Blutmengen (J. Gwosdew) 1027.
Blutalbumin, farbloses — (Kunheim) 560.
Blutflecken, Nachweis der — (Roussin) 48.
Blutsauerstoff, Versuche über thatsächliche und vermeintliche Beziehungen des — (Rollett) 718.
Boden, Beitrag zur Erklärung der Absorptionsfähigkeit des — für Basen (E. Heiden) 1095.
Bolusarten, Analyse der — und Ab-

sorptions-Versuche mit den — (E. Heiden) 1096.
Borsäure, Analyse einiger Proben toscanischer — (Howard) 687; Reaction der — auf Curcumin (E. Schlumberger) 964.
Borsäureäther, über den — (H. Schiff u. E. Bechi) 24. 268.
Borsäure-Cetyläther (H. Schiff u. B. Bechi) 269.
Borsäure-Glycerinäther (H. Schiff u. E. Bechi) 269.
Borsäure-Phenyläther, einfach und dreifach — (H. Schiff u. E. Bechi) 269.
Borsäure-Tetraphenyläther, zweifach — (H. Schiff und E. Bechi) 269.
Braunkohle u. Steinkohle, Verwitterung oder Oxydation von — beim Lagern an der Luft (L. Thompson) 720.
Brenner, s. Gasbrenner.
Brennmaterialien, die fossilen — und deren Hauptunterscheidungsmerkmale (H. Fleck) 993.
Brenztraubensäure (H. Debus) 725.
Brom u. Bromverbindungen, Gewinnung von — aus der Mutterlauge des Seewassers (L. Leisler) 688.
Brom u. Iod, Bestimmung von — mittels unterschwefligsaurer Alkalien und Darstellung von — (Ed. Moride) 688.
Bromide u. Iodide, über Reinheit der — des Handels (Henry Matthews) 688.
Bromcuminsäure, über — (A. Naquet u. W. Longuinine) 799.
Bromhydrindinsäure (C. A. Knop) 260.
Bromkomensäure (J. v. Korff) 506.
Bromnitrobenzoësäuren, über — (H. Hübner u. Ohly) 318.
Bromölsäure (Overbeck) 398.
Bromstearolsäure (Overbeck) 399.
Bromvaleriansäure (H. Clark u. R. Fittig) 916.
Bromwasserstoff-Brompropylen (Oppenheim) 109.
Bromwasserstoff-Bromxylendiamin (Hollemann) 186.
Bronze, antike — und Eisen, Analyse von — (H. Struve) 719.
Bronzen, Analyse einiger in Grossbritannien gefundenen — (A. H. Church) 48.
Buchdruckerfarbe, Vorschrift zu einer guten — (W. Artus) 654.
Bustamit von Vincentin, Thulit und einen granathaltigen Sand (Pisani) 718.
Buttersäuregährung, Einfluss der Kreide auf die — (Béchamp) 988.
Butylphosphorigsäurechlorür (N. Menschutkin) 898.
Butyrodichlorhydrin (Truchot) 153.
Cäments, Portlandcäment.
Cäment, über Portland- — (A. Winkler) 507.
Cäment, Portland — Beitrag zur Thonerie desselben (Schönaich-Carolath 1062.
Calcium u. Magnesium, neues Reagens zur Trennung des — (Ed. Sonstadt) 110.
Calciumoxysulphuret, Versuche über — (P. W. Hofmann) 687.
Calorische Erscheinungen bei elektrochemischen Zersetzungen und Verbindungen (P. A. Favre) 1018.
Calluna vulgaris, Vorkommen von Quercetin in — (Fr. Rochleder) 991.
Cambialsaft der Nadelhölzer, ein Glykosid des — das Coniferin, (W. Kubel) 332.
Capillarfilter zum Klären des Wassers (Rivier) 718.
Capryl- u. Oenanthyl-Alkohol (Ernst, T. Chapman) 105.
Carbohydrchinonsäure (C. Gräbe) 462 u. 885.
Carbonsäure (A. Geuther) 789.
Carbonuseinsäure (O. Hesse) 623.
Carmenit, ein neues Mineral (H. Hahn) 190.
Carminsäure (Schaller) 30.
Carnallit von Maman u. die wahre Ursache der rothen Färbung natürlicher Salze (Ad. Goebel) 686.
Cassiaöl (H. Hlasiwetz) u. L. Barth) 455.
Ceroxyd-Kalk, wasserhaltiger phosphorsaurer — wasserhaltige phosphorsaure Kalk-Thonerde und wasserhaltiges arsensaures Kupferoxyd-Blei, ein neues Mineral (A. H. Church) 255.
Chemie, moderne — Einleitung in dieselbe (A. W. Hofmann) 177. 193.
Chemie, s. a. Analyse, Agriculturchemisches, Maassanalyse, Elementaranalyse, Thierchemie, Pflanzenchemie physicalicche Chemie u. Spectralanalyse.
Chenovixit, eine neue Mineralspecis von Cornouailles (F. Pisani) 1024.
Chinasäure, die — (Carl Gräbe) 460; Verhalten derselben gegen Phosphorchlorid 461; Verhalten derselben gegen Kalihydrat 462.
Chinasulphat, über ein künfliches — (W. W. Stodart) 719.

Chlor, Verhalten der Homologen des Benzols gegen — (Beilstein u. P. Geitner) 961; essigsaures — Wirkung desselben auf Aethylen (Schützenberger u. Lippmann) 141.
Chlor, Einwirkung des — auf Amylen (A. Bauer) 1025.
Chloräthyl, Zersetzungen des — (L. Meyer) 889.
Chloranilin (N. Sokoloff) 1091.
Chlorbarium u. Schwefel, Gewinnung von — als Producte der Condensation der SO_2 in chemischen Fabriken und Hüttenwerken (H. Wagner) 542.
Chlorbenzol (H. Limpricht) 933.
Chlorbenzoyl, Einwirkung des — auf Bernsteinsäureäther (K. Kraut) 510.
Chlorbenzyl, die Nichtidentität des Chlortoluos mit — (Beilstein u. P. Geitner) 356.
Chlorbenzyl (H. Limpricht) 930; — (Beilstein u. P. Geitner) 962.
Chlorcyan, Formel des flüssigen — (G. Salet). 46.
Chlorcyanin und Porphyrin (O. Hesse) 175.
Chlorhydrindinsäure (C. A. Knop) 259.
Chloriod, Einwirkung des — auf organische Substanzen (M. Simpson) 238; Einwirkung des — auf Schwefelkohlenstoff (R. Weber) 980.
Chlorkalk- und Sodafabrication, Verwerthung der Rückstände der — (E. Kopp) 592; Darstellung des Sauerstoffs aus — (F. Stolba) 750.
Chloroform als anästhetisches Mittel (Sedillot) 719.
Chloroxynaphtalsäure, über ein Blau durch Reduction der — (H. Köchlin) 512.
Chlorpikrin (Mills), 230.
Chlortoluol, über die Nichtidentität des — mit dem Chlorbenzyl (Beilstein u. P. Geitner) 356; (H. Limpricht) 930; (Beilstein u. P. Geitner) 961.
Chlorsäure, Verhalten der — u. ihre Analyse (H. Toussaint) 249.
Chlorwasser, Einwirkung des Lichts auf das — (W. C. Wittwer) 720.
Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff, Einwirkung von — auf Sauerstoffsalze bei erhöhter Temperatur (W. Müller) 561.
Cholera, die Desinfection, als Mittel gegen die Ausbreitung der — (M. v. Pettenkofer) 365.
Chrom, Nachweis von Spuren des — in Eisen und Stahl (A. Terreil) 48.
Chromosacetylen (Berthelot) 583.
Chromsäure, krystallisirte (C. Rammelsberg) 608.
Chrom-Schwefelcyanammonium (J. G. Gentele) 656.
Chrysogen (Fritsche) 289.
Citronensäure, Fabrication der — mittels citronensaurer Magnesia (Perret) 431.
Cloaken, üb. Zusammensetzung, Werth und Nutzbarmachung des Inhalts der — (J. B. Lawes und J. H. Gilbert) 1103.
Columbit, Harnsäure-Gehalt des — (Hermann) 687.
Coniferin, ein Glykosid a. den Cambialsafte der Nadelhölzer (W. Kubel) 332.
Conservirung von Rauchfleisch (A. Eckstein) 560.
Coriamyrtin, über das — (J. Ribau) 973.
Coriaria myrtifolia, das Coriamyrtin aus — (J. Ribau) 973.
Coronilla varia, Untersuchung der — (Czumpelik) 30.
Corydalin, das — (Herm. Wicke) 241; Salze des — (v. dems.) 244.
Crotonsäure, über — (C. Bulk) 650.
Cumol des Steinkohlentheers (A. Kögler) 189; Oxydationsproducte des — (H. G. Hirzel) 1041 u. 1057.
Cuprosacetylbromür, -Iodür-, Oxybromür-, Oxycyanür (Berthelot) 581.
Cuprosacetylchlorür (Berthelot) 580.
Cuprosacetyloxychlorür (Berthelot) 580.
Cuprosallyl (Berthelot) 583.
Curcumin, Reaction der Borsäure auf — (E. Schlumberger) 964.
Cyanchloride, Darstellung von — (A. Gautier) 895.
Cyanin, das empfindlichste Reagens auf Säuren u. alkalische Basen (Schönbein) 495.
Cyankalium, Bereitung von reinem — (L. Knaffel) 960.
Cymol, Verschiedenheit des — im römisch Kümmelöl von dem mit Campher dargestellten — (R. Fittig) 150.
Dampfdichten, über — (St. Claire-Deville u. Ad. Wurtz) 586; — Cahours, Bemerkungen dazu (H. St. Claire-Deville) 941.
Dehydracetsäure (A. Geuther) 803; deren Salze 804; (R. Brandes) 827.
Desinfection, als Maassregel gegen Ausbreitung der Cholera (M. v. Pettenkofer) 365; von Senkgruben nach dem Müller-Schür'schen Systeme 655.

Destillation, fractionirte — gemischter Flüssigkeiten (Aldenkorrt) 559.
Destillationsproducte des milchsauren Kalks (A. Claus) 73.
Dextrin, Stärke und Zellgewebe, über — und Gährung und Zuckerbildung (Payen) 717.
Diacetochlorhydrin (Truchot) 153.
Diäthylamin, Trennung des — von Triäthylamin (W. Heintz) 649.
Diäthylendimethylencarbon-Ammoniak (A. Geuther) 798.
Diäthylensulphin-Platinchlorid (Fr. Dehn) 116.
Diäthylhydrargodimercaptoglykolat (J. Wislicenus) 200.
Dialyses. Gase, dialytische Trennung derselben.
Diamant, über natürliche Entstehung und künstliche Darstellung des — (E. P. de Chancourtois) 1037.
Diamine, einige — (Hollemann) 186.
Diamin-Nickeloxydul, salpetrigsaures — (O. L. Erdmann), 594; — Kobaltoxyd, salpetrigs. — mit salpetrigsaurem Ammoniak (O. L Erdmann.) 597; — Kobaltoxyd, salpetrigsaures — mit salpetrigsaurem Kali (O. L. Erdmann) 596.
Diamylschwefeloxyd (A. Saytzeff) 954.
Diaphragmen, colloidale —, die Absorption und dialytische Trennung von Gasen mittels ders. (T. Graham) 1017.
Diazoamidobenzol, verbessert. Verfahren zur Darstellung von — (C. A. Martius) 1078.
Diazoamidonaphtol und Amidodinaphtylimid (C. A. Martius) 545.
Diazobenzol (P. Griess) 99; — Amidobrombenzol (P. Griess) 100. — Amidonaphtol (P. Griess) 100; — Amidobenzoësäure und Amidobenzoësäureäther 100; — -imid (P. Griess) 101; Umwandlung des — in Anilin, 103; — Kaliumhydrat (P. Griess) 99; — Silberhydrat 99; — Quecksilberhydrat 99; — -Platinchlorid, Chlorwasserstoff — (P. Griess) 98; — Goldchlorid, 99; — Salpetersäure — (P. Griess) 97; Schwefelsäure — 98; Bromwasserstoff — 98.
Dibromamidodracylsäure (P. Geitner u. F. Beilstein) 399.
Dibrom-Diazobenzoësäure, salpetersaure — (P. Geitner u. F. Beilstein) 399.
Dibromdracylsäure (P. Geitner u. F. Beilstein) 399.
Dibromhydrindinsäure (C. A. Knop) 260.
Dibromlecanorsäure (O. Hesse) 676.
Dibrom-Naphtylendiamin (Hollemann) 186.
Dibromorsellinsäure (O. Hesse) 679.
Dibrom-Phenylendiamin (Hollemann) 186.
Dibutylschwefeloxyd (A. Saytzeff) 955.
Dichloressigsäure, über die — (Maumené) 256.
Dichlorhydrindinsäure (C. A. Knop) 260.
Dichlorsantonin (F. Sestini), 845.
Dichlortoluol (Beilstein u. P. Geitner) 964.
Dichte d. Salpetersäure (J. Kolb) 1022.
Diffusion von Gasen durch unglasirtes Porcellan und durch Gummi (G. F. Ansell) 111.
Dikalium-Sulphiglykolat (J. Wislicenus) 201.
Dinatriumacetylür (Berthelot) 584.
Dinitromesitylamin oder Nitromesitylendiamin (R. Fittig) 398.
Dinitro-Octylen (Mills) 230.
Dioxymethylen, neue Bildungsweise des — (W. Heintz) 353; Einwirkung des Silberoxyds auf — (W. Heintz) 912.
Diphenylamin (G. de Laire, Girard u. Chapoteaut) 925.
Dissociation der Gase in metallurgischen Feuerstätten (Cailletet) 959.
Ditoluylamin (G. e Laire, Girard u. Chapoteaut) 925.
Ditolyl, neue mit dem Dibenzyl isomere Verbindung (R. Fittig) 945.
Divalerylendibutylcarbonsäure (E. Greiner) 837.
Divalerylendivaleriansäure (G. Greiner) 837.
Di- u. Trichlor-Xylol (W. Hollemann) 319.
Doppelcyanide, Analyse der — (A. Fröhde) 63.
Droguen, verschiedene — Ausbeute an ätherischem Oel aus dens. (H. Zeise) 574.
Drupose (Jul. Erdmann) 406.
Düngerfabrication, Anwendung der Phosphorsäure u. ihrer Salze zur — (Blanchard u. Chateau) 654.
Dulimbertquelle, Analyse des Wassers der — (A. Bechamp) 864.
Dydim, Erscheinungen beim Absor-

ptionsspectrum des — (R. Bunsen) 655.

Eisen, Kobalt- u. Nickelgehalt des — (O. L. Erdmann) 511; Bestimmung des Kieselgehalts im — (V. Eggertz) 656; Einwirkung von NO_5 auf — (J. M. Ordway) 717; und Blei, Einwirkung von Seewasser auf — (C. Calvert) 48; u. antike Bronze, Analyse von — (H. Struve) 719; u. Messing werden von Fettsäuren in der Hitze angegriffen (L. Danckwerth) 655; u. Stahl, Nachweis von Spuren Chrom in — (A. Terreil) 48; u. Stahl, Bestimmung von Phosphor im — (J. Spiller) 732.

Eisenbeize, über eine — zum Schwarzfärben der Seide (Ch. Mène) 1104.

Eisenchlorid, Fällung des Biers durch — (J. C. Lermer) 1087.

Eisenerz „Minetti" 558.

Eisenerz- u. Manganerzlagerstätten, Vorkommen von gediegenem Blei in — (L. J. Igelström) 75.

Eisenglühspahn, s. Glühspahn.

Eisenoxyd, Bestimmung der vom — absorbirten Gasarten (E. Reichardt) 759.

Eisenoxydhydrat, Einwirkung von Hitze auf — bei Gegenwart von Wasser (E. Davies) 701.

Eiweiss u. Kleber, Verarbeitung von — auf flüssige und feste Hefen (Brunet u. Jais) 655.

Elektrochemische Zersetzungen und Verbindungen, über die calorischen Erscheinungen bei — (P. A. Favre) 1018.

Elementaranalyse. Neue Methode, den Stickstoff neben Kohlenstoff und Wasserstoff zu bestimmen (Gilbert Wheeler) 138; Schwefelbestimmung in organischen Körpern durch Verbrennung mit Sauerstoff und Bleisuperoxyd (C. M. Warren) 381.

Epacris, Notiz über die Blätter von — (Fr. Rochleder) 972.

Erasin, Ersatzmittel für Benzin, 592.

Erbinerde u. Ytererde (J. Bahr u. R. Bunsen) 118.

Erythrin (O. Hesse) 676.

Essigsäure, über — (A. Geuther) 785; über die — (R. Brandes), 817; u. Milchsäuregehalt des Bieres (A. Vogel) 400.

Esparto-Faser oder spanisches Gras, Anwendung und Zusammensetzung der — (Stevenson Macadam) 304.

Eugenharz (H. Hlasiwetz u. L. Barth) 454.

Eugensäure (H. Hlasiwetz u. A. Graf Grabowski) 443.

Extraction des Goldes aus Erzen, namentlich Kiesen etc. von geringem Gehalt (H. Jackson u. W. A. Ott) 24.

Extractum carnis americanum, über den angeblichen Kochsalzgehalt des — (J. v. Liebig) 1035; Werth des — als Nahrungsmittel (J. v. Liebig) 462.

Fachfilter, eiserne — die Wirkung und neuen Constructionen derselben für den Kreideschlamm der Zuckerfabrication (L. Walkhoff) 720.

Farben, Farbstoffe. Ein neues Anilinschwarz (Alfred Paraf) 44; zinnoberrother Farbstoff aus Trichloranilin und Chlorkalk oder Chromsäure (Lesimple) 158; Erzeugung von Anilinschwarz (Rosenstiel) 297; der Farbstoff der Myrthenfrüchte (S. de Luca u G. Ubaldini) 431; Scoparin, gelber Farbstoff von Spartium Scoparium (H. Hlasiwetz) 447; über ein Blau, welches durch Reduction der Chloroxynaphtalsäure entsteht (H. Köchlin) 512; ein neuer Farbstoff aus der Faulbaumrinde (L. A. Buchner) 544; das im Wasser lösliche Anilinblau (Jacobsen) 607; über die Theerfarben 658—667; die wichtigsten Orseilleflechten und ihre Chromogene (O. Hesse) 673; vorzügliches Schwarz auf Baumwollengarn 702; Anilinschwarz (Lauth) 735; ein neuer gelber Farbstoff, Mandarinen-Gelb (G. Tissandier) 862; Darstellung von Alizarin in kleinem Maassstabe (J. W. Young) 912; gelber Farbstoff des Stammes der Aepfelbäume (Fr. Rochleder) 958; ein neuer rother Farbstoff aus der Faulbaumrinde (Buchner) 655; über den Farbstoff der rothen Weintrauben (E. Prillieux) 718; ein in Wasser lösliches Anilinblau (M. Vogel) 720.

Faulbaumrinde, ein neuer Farbstoff aus der — (L. A. Buchner) 544.

Felsen der neu entstandenen Insel Santorin, Analyse des — (A. Terreil) 608.

Felsenquelle No. 2 in Bad Ems, Analyse der — (Fresenius) 335.

Ferulasäure (H. Hlasiwetz und L. Barth) 435.

Fette, zur Chemie und Technik der — (J. Bolley) 346; Beobachtungen über die — (J. Nicklès) 557; — im Zustand der Emulsion nach Mège-Mouriés und Bedeutung dieses Zustandes für Verseifung (Fr. Knapp) 536; vege

lische, Versuche und Beobachtungen der — (S. Cloez) 239.
Fettsäuren greifen Messing u. Eisen in der Hitze an (L. Dankwerth) 655.
Fleischextract s. Extractum carnis americanum.
Flüssigkeiten, gemischte, quantitative Analyse der — mittels ihrer Brechungsexponenten u. spec. Gewichte (H. Landolt) 131; neutrale — Reduction derselben (Lorin) 303.
Fluorthallium, das — (Max Buchner) 240.
Flussspath, das Färbende im — (G. Wyrouboff) 919; violetter — von Welsendorf (G. Wyrouboff) 920; dichromatischer, — gelber, — grüner, blauer, — compacter — 923; weisser — 924.
Formeln, chemische — des flüssigen Chlorcyans (G. Salet) 46; — Constitution einiger Kohlenstoffverbindungen (H. Debus) 369 u. 721.
Formobenzoësäure, einige Derivate der — (A. Naquet u. W. Longuinine) 493.
Formobenzoësäure-Aethyl (A. Naquet u. W. Longuinine) 493; — -Methyl (v. dens.) 493.
Formyldiphenyldiamin (Methenyldiphenyldiamin) (A. W. Hofmann) 312.
Frauenquelle in Baden (Erxner und Koertsch) 656.
Fuchsinfabrication (R. Brimmeyr) 658.
Gadolinit, Analyse des — (J. Bahr u. R. Bunsen) 124.
Gährung, Wirkung des von der Kohlensäure des Biers in gespundeten Fässern geübten Drucks auf den Verlauf der — (K. Prandtl) 718; u. Zuckerbildung, Untersuchung über — u. über Stärke, Dextrin u. Zellgewebe (Payen)
Galvanoplastik, über die Fortschritte der — (H. Bouilhet) 1066.
717.
Garancin des Handels, Verbesserung des — durch Entsäuerung (Dollfuss, Mieg u. Co.) 656.
Gartenerde, Bildung der Kohlensäure aus — beim Liegen derselben an der Luft (F. Varrentrapp) 41; Bestimmung der von — absorbirten Gasarten (E. Reichardt) 759.
Gasarten, über die Bestimmung der von festen Körpern absorbirten — (E. Reichardt), 753 u. 769.
Gasbrenner, Patent-, Küp's, 687.
Gase, die durch Erhitzen von trockenen Körpern entfernt werden können (E. Blumtritt) 689 u. 705; Diffusion der — durch unglasirtes Porcellan u. Gummi (G. F. Ansell) 111; über die Einwirkung gewisser Protoxydsalze auf — (Berthelot) 815; — die Dissociation der — in metallurgischen Feuerstätten (Cailletet) 959; — dialytische Trennung der — und die Absorption ders. mittels colloidaler Diaphragmen (T. Graham) 1017; Studien über — (Schröder v. d. Kolk) 1104.
Gasgemenge, Erkennung von Kohlenwasserstoffen in — (Berthelot) 623.
Gaskohlen, Backkohlen, Sandkohlen, Sinterkohlen u. Anthracite, Unterscheidungsmerkmale der — (H. Fleck) 993.
Gerbsäure im Bier u. Wein (A. Vogel jun.) 175; Bestimmung der — in gerbsäurehaltigen Materialien (W. Hallwachs) 632.
Gerstenmalzkeime, chemische, technische Untersuchung der — (J. K. Lermer) 510.
Gewebe feuerfest zu machen 544.
Gewicht, specifisches — neues Verfahren zur Bestimmung desselben bei festen Körpern (S. Persoz) 542; des Quecksilbers (Stewart) 1104.
Glas, Verfahren matte Gravirungen auf — zu erzeugen (Tessié du Mothay u. Ch. R. Maréchal) 752; Färbung des — (E. Splitgerber) 719; die krystallinische Natur des — (Ch. M. Wetherill) 720.
Glaspositive, directe — (H. Schwarz) 523.
Glaubersalzlösungen, Verhalten der — bei Temperaturerniedrigung (Lindig) 784.
Glaukonit, Zusammensetzung des — (H. Haushofer) 543.
Glühspahn, Zusammensetzung des beim Auswalzen des Eisens sich bildenden — (Beaujé u. Mene) 703.
Glycerin, Rückbildung des — aus Trichlorhydrin (Ed. Linnemann) 619; Process der Einwirkung von lodwasserstoffstoffsäure auf — (E. Erlenmeyer) 870.
Glycid, salzsaures, Verbindungen des — mit den Chlorüren der Säureradicale und mit Säureanhydriden (Truchot) 153, 975.
Glykodrupose (J. Erdmann) 406.
Glykogen in der Leber, Abhängigkeit des Gehalts desselben von der Ernährung (Michael Tscherinoff) 17; — in wirbellosen Thieren (Bizio) 654.
Glykokoll, Leucin und Tyrosin als

Nahrungsmittel der Pflanzen (W. Wolf u. W. Knop). 774.
Glykol, Einwirkung von Kohlensäure auf das — bei Gegenwart von Ka oder Na (E. Drechsel) 463.
Glykoläther, einfach essigsaurer — Einwirkung desselben auf Mononatriumglykolat (R. Mohs) 865.
Glykolamidsäuren, Einwirkung der salpetrigen Säure auf die — (W. Heintz) 641.
Glykol- u. Acetylenreihe, zur Kenntniss der — (A. Bauer) 168.
Gold, neues Verfahren zur Extraction dess. aus seinen Erzen, namentlich Kiesen etc. von geringem Goldgehalt (H. Jackson u. W. A. Ott) 24; Theorie der Extraction des — aus Erzen und Hüttenproducten mittels unterschwefligsaurer Salze (Max v. Lill) 270; neues Lösungsmittel für — (Nicklés) 717.
Gold- und Silbererze, Kent's Röstverfahren für — (A. Arents) 1080.
Goldfirniss, Darstellung eines vorzüglichen, 560.
Goldminen u. Silberminen, californische — und die Silberminen von Nevada (Jackson) 687.
Goldoxydhydrat, Wassergehalt des — (C. Wittstein) 223.
Graphit, Reinigung des — (A. Winkler) 846.
Graphite, die spec. Wärme natürlicher und künstlicher — (V. Regnault) 718.
Gras, spanisches — oder Espartofaser, Anwendung dess. in der Papiermanufactur und Zusammensetzung des — (St. Macadam) 304.
Gravirungen auf Glas auf chem. Wege zu erzeugen (Tessié d. Mothay u. Ch. R. Maréchal), 752.
Grünmalz, Verwendung des — und der Mutterhefe zur Branntweinbrennerei (Walz) 720.
Grundstoffe, die Ausscheidung einiger — durch andere (Beketoff) 654.
Guadinin, über Synthesen des — (A. W. Hofmann) 1073; silicumhaltiges — (Daers.) 1078.
Gupnin, salzsaures —, Harn- u. Hipdursäure, Assimilation von — durch die Pflanze (S. W. Johnson) 480.
Gjacöl (H. Hlasiwetz und L. Barth) 455.
Gummigutt (H. Hlasiwetz u. L. Barth) 437.
Gusseisen, Verkupfern des — nach Weil's Methode (A. Payen) 511; u. Stahl, geschmolzenes — Gase darin (L. Cailletet) 272; Stabeisen und Stahl, Verfahren zur Behandlung des — (A. Gaudin), 656; Darstellung des — aus grossen Roheisenmassen u. Giessen des Stahls unter hohem Druck (Galy-Cazalat) 656.
Gussstahlfabrication, Verbesserungen in der — (C. L. Benzau) 654.
Gyps, Verhalten des — in Wasser bei höheren Temperaturen und die Darstellung von Anhydrit auf nassem Wege (F. Hoppe-Seiler) 217; Bestimmung der von — absorbirten Gasarten (E. Reichardt) 771.
Hämin, Darstellung von — aus dem Blute und qualitativer Nachweis minimaler Blutmengen (J. Gnosdew) 1027.
Harmonika, chemische — Einiges zur Kenntniss ders. (J. B. Zoch) 720.
Harn, Bestimmung der Menge des Zuckers im — (G. Bergeron) 431; — menschlicher, Bestimmung der Harnsäure in demselben (A. H. Hassall) 15.
Harnröhrensteine der Schafe, chem. Untersuchung ders. — (Lintner) 415.
Harnsäure, Bestimmung ders. u. deren Menge im menschlichen Harn (Arthur H. Hassall) 15; Gewinnung der — aus Peru-Guano (Jul. Löwe) 239; — Reaction auf — (L. Dietrich) 286; — Hippursäure u. salzsaures Guanin, Assimilation derselben durch die Pflanze (S. W. Johnson) 480.
Harnsäure-Schwefelsäure siehe Schwefelsäure-Harnsäure.
Harnstoff in der Milch der Pflanzenfresser (Lefort) 688.
Harz, gelbes — von Nerium Oleander (E. Pelikan) 592.
Harze, über einige — u. Zersetzungsproducte durch schmelzendes Kali (H. Hlasiwetz u. L. Barth) 433; über einige — u. Harzbildung (H. Hlasiwetz u. L. Barth) 449; zur Firnissbereitung, über einige — (H. Violette) 1104.
Hausmannit, Vorkommen von gediegen Blei in — (L. J. Igelström) 75.
Hefen, flüssige und feste —, Verfahren zur Verarbeitung von Kleber u. Eiweiss auf dies. (Brunet u. Jais) 655.
Heptylwasserstoff aus Azelainsäure (Schorlemmer) 69; aus Steinöl 70.
Herapathit (R. Hauers) 366.
Hippursäure, Harnsäure u. salzsaures Guanin, Assimilation der — durch die Pflanze (S. W. Johnson) 480.
Hochätzen von Zink auf galvanischem Wege (Böttger) 734.
Hohöfen zur unmittelbaren Erzeugung

von Stabeisen und Stahl (E. L. A. Chenot) 655.
Hohofengase, Zusammensetzung, Pressung und Temperatur der — (Rinmann u. B. Fernqvist) 718.
Homotoluylsäure (Erlenmeyer) 225; Salze der — (Erlenmeyer) 227.
Hopfen, Einfluss des — auf die unorganischen Bestandtheile der Würze (E. Lermer) 1086.
Hottine, eine Masse, um Gewebe feuerfest zu machen, 544.
Hübnerit, ein neues Mineral (Eug. Riotte) 272.
Hydantoïnsäure, über — (Georg Herzog) 72; — u. Allantoin, über dies. (A. Baeyer) 71.
Hydraulicität der Magnesiakalke (G. Calvert) 574.
Hydrindinsäure (C. A. Knop) 257; Salze der — (C. A. Knop) 259.
Hydrocyan-Rosanilin (Hugo Müller) 359.
Hydrokomensäure (J. v. Korff) 506.
Hydromekonsäure u. Salze (Jos. v. Korff) 504.
Hydropyrogenofen und seine Anwendung zum Zugutemachen der Kupfererze, 896.
Hyperoxyde, organ. Säureradicale (J. G. Gentele) 656.
Ilmensäure, Gehalt des Columbits an — (Hermann) 687.
Imidoverbindungen des Diazobenzols (P. Griess) 101.
Indiretin (C. A. Knop) 261.
Indium, Vorkommen des — im Ofenrauche der Zinkröstöfen (Böttger) 605; Gewinnung des — (C. Winkler) 893.
Insolinsäure, Darstellung der — und deren Salze (H. G. Hirzel) 1057; und Xylylsäure (H. G. Hirzel) 1048.
Iod, Bestimmung des — mit Hülfe von Chlorsilber (K. Kraut) 303; und Brom, neue Methode zur Darstellung von — u. Bestimmung dess. mittels unterschwefligsaurer Alkalien (Ed. Moride) 688.
Iodblei, Zersetzung des — durch Licht (Werner-Schmid) 606.
Iodide u. Bromide, Reinheit der — des Handels (H. Matthews) 688.
Iodkalium, über — (Payen) 734; — als Gegengift bei Metallvergiftungen (L. Melsens) 717; — und chlorsaures Kali, Einwirkung desselb. auf den thierischen Organismus (L. Melsens) 879; — u. Iodwasserstoffsäure, Modification der v. Liebig'schen Darstellungsweise von — u. Gewinnung reiner Phosphorsäure als Nebenproduct (M. Pettenkofer) 445.
Iodobichlorallyl (Simpson) 238.
Iodochlorbromaldehyden (Simpson) 238.
Iodphenylsäure, die — (P. Griess) 286.
Iodquellensalz, Analyse des — von Hall in Oberösterreich (A. Effenberger) 32.
Iodsilber, Verhalten des — im Lichte (W. Reissig) 497.
Iod-, Brom- u. Iodwasserstoffverbindungen des Allylens, Einwirkung von Sauerstoffsalzen darauf (Oppenheim) 109.
Iodwasserstoff, Verhalten des Anisols gegen — (C. Gräbe) 895.
Iodwasserstoffsäure, Einwirkung der — auf Glycerin (E. Erlenmeyer) 865; u. Iodkalium, Modification der Liebig'schen Darstellungsweise von — u. Gewinnung reiner Phosphorsäure als Nebenproduct (M. Pettenkofer) 445.
Iordan, rothes Meer und umliegende Quellen, Zusammensetzung des Wassers von — (A. Terreil) 720.
Isatan (C. A. Knop) 261.
Isatin, Reductionsproducte des — (C. A. Knop) 257.
Isobuttersäure, über die — und den Pseudo-Propyl-Aethyl-Aether (W. Morkownikoff) 737.
Isomalsäure, über die — (H. Kämmerer) 902; deren Salze, 903.
Isomorphie der Lithionsalze mit den Kali- und Natronsalzen (C. Rammelsberg) 1104.
Isuvitinsäure (H. Hlasiwetz und L. Barth) 439.
Jamaicin, identisch mit Berberin (J. Gastell) 383.
Kaffee, Bereitung des — (J. v. Liebig) 575.
Kainit, ein neues Salz von Leopoldshall (C. Zinken) 223.
Kali, antimonsaures u. chromsaures — Einwirkung von Chlorwasserstoff auf — (W. Müller), 568; chlorsaures — Einwirkung dess. u. des Iodkaliums auf den thierischen Organismus (Melsens) 879; chromsaures — Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf dass. (W. Müller) 561; antimons., 562; mangans., 562; chromsaures — Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf dasselb. (W. Müller) 565; oxalsaures-, Einwirkug von Schwefelwasserstoff auf dass. (W. Müller) 565; phosphorsaures — Einwirkung von Schwefel-

kohlenstoff auf dass. (W. Müller) 565; salpetrigsaures-, Darstellung desselben (O. L. Erdmann) 624; saures, traubensaures — in einem rothen Bordeauxweine (Phipson) 718; übermangansaures, Darstellung des; — (Gräger) 47; übermangansaures, Oxydation zweiatomiger Alkoholradicale durch dass. (P. Trouchot) 936; übermangansaures u. überchlorsaures — isomorphe Mischungen (R. Rammelsberg) 533; u. Natron, Trennung der Magnesia von — (Fr. Stolba) 47.

Kalialaun, Wassergehalt des — (K. Kraut) 190.

Kali- u. Natronlauge, Darstellung reiner — (Gräger) 79.

Kaliumferrocyanid mit Kalium- u. Natriumnitrat, über eine Doppelverbindung v. — (C. A. Martius) 361.

Kaliumnitrat und Natriumnitrat, eine Doppelverbindung von Kaliumferrocyanid mit — (C. A. Martius) 361.

Kalk, phosphorsaurer — ein Lager von natürlichem — in Estramadura, und über Apatitkrystalle, die zur Darstellung von Cer, Lanthan und Didym dienen können (R. Luca) 1103; — milchsaurer, Destillationsproducte desselben (A. Claus) 73.

Kalksuperphosphat, volumetrisches Verfahren zur Bestimmung des — (G. Jones) 111.

Kalk-Thonerde, wasserhaltige phosphorsaure, ein neues Mineral (A. H. Church) 255.

Kampher, Derivate des — (H. Baubigny) 968; Einwirkung von Natrium auf — (von Dems.) 968.

Kartoffel, Verschiedenheit der Asche in den einzelnen Bestandtheilen der — (A. Vogel) 831.

Kesselstein, über — (Haass) 1086.

Ketone, Isomerie der — (A. Popoff) 382.

Kieselerde, maassanalytische Bestimmung der — (Fr. Stolba) 189; amorphe — (Jenzsch) 687.

Kieselfluorbaryum, Beiträge zur Kenntniss des — (Fr. Stolba) 36.

Kieselgehalt im Eisen, Bestimmung des — (V. Eggertz), 656.

Kieselsäure, endgültige Entscheidung in dem Streite über die Zusammensetzung der — (Th. Scheerer) 718.

Kitt, der schnell erhärtet u. dann dem Feuer u. Wasser widersteht (Fr. Jünemann) 560; — für Messing auf Glas, 832.

Klärapparat für Zuckerfabriken (A. Perret) 718.

Klärung schlammiger Wässer durch Alaun (Jeunet) 223.

Kleber u. Eiweiss, Verfahren zur Verarbeitung des — auf flüssige und feste Hefen (Brunet u. Jais) 655.

Klipsteinit, ein neues Mangansilicat (F. v. Kobell) 606.

Knochen, neues Verfahren zur Aufschliessung der — für landwirthschaftliche Zwecke (Hienkoff) 331.

Knochenkohle, Entgypsen der — (C. Stammer) 543.

Kobalt, Trennung des — vom Nickel (H. Fleck) 547; u. Nickel, Trennung von — u. von Mangan (A. Terreil) 149; u. Nickel, Bestimmungsformen des — (Fr. Gauhe) 302; — u. Nickel, colorimetrische Bestimmung derselben (Cl. Winkler) 603; u. Nickel, chrometrisches Verhalten von — (Al. Müller) 717; u. Nickel, über die Aequivalente von — (Erwin von Sommaruga) 1009.

Kobalt- u. Nickelgehalt des Eisens, (O. L. Erdmann), 511.

Kobaltipentaminsulphate (C. D. Braun) 337.

Kobaltoxydul-Kali-Kalk, salpetrigsaurer u. salpetrigs. Kobaltoxyd-Kali (O. L. Erdmann) 594, 595.

Kobaltsuperoxyd u. Nickelsuperoxyd, Zersetzung unterchlorigsaurer Salze durch — (C. Wicke) 720.

Kobalt- u. Nickelverbindungen, salpetrigsaure (O. L. Erdmann) 593.

Kochsalzgehalt des Extractum carnis americanum, über den angeblichen — (J. v. Liebig) 1035.

Kohle, glühende, Einwirkung von Ammoniak auf — (G. Lunge) 111.

Kohlen, Bestimmung der von — absorbirten Gasarten (E. Reichardt) 754.

Kohlenreichthum Englands und seine Dauer 299.

Kohlensäure, Bildung der — aus Steinkohlen und anderen Materialien beim Liegen derselben an der Luft (F. Varrentrapp) 37; Bestimmung der — in Mineralwässern (L. Carius) 111; Einwirkung der — auf Glykol bei Gegenwart von Kalium und Natrium (C. Drechsel) 463; Bestimmung der — auf gasvolumetrische Art (E. Dietrich) 656; Prüfung der — auf einen Gehalt an Luft oder andern Gasen (Gräger) 686; Apparat zur continuirlichen Erzeugung der — und Klärapparat für Zuckerfabriken (A. Perret) 718.

Kohlensäuren, einbasische —, Untersuchungen über dieselben (A. Geuther) 785 und 801.
Kohlenstoff, Bestimmung des — im Stahl (W. Weyl) 271; Bestimmung des — im Stahl (L. Rinman) 303.
Kohlenstoffsäuren, einbasische —, Untersuchungen über dies. (R. Brandes) 817. (E. Greiner) 833.
Kohlenstoffverbindungen, Constitution einiger — (Henry Debus) 369; Constitution einiger — (H. Debus) 721.
Kohlenwasserstoff, ein neues Glied der Reihe $C_n H_{2n-6}$ (Carius) 88; neuer, das Toluylen (C. Märker) 166; neuer —, das Benylen (A. Bauer) 169; Darstellung und einige Derivate d. Mesitylens (R. Fittig) 398.
Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_n H_{2n+2}$ (Carl Schorlemmer) 67; Untersuchung der — in dem flüchtigsten Theile des Steinkohlentheeröls enthaltenen (C. Greville Williams) 293; über flüchtige — (A. M. Warren) 334; neue — (C. Schorlemmer) 464; über die — der Benzolreihe (R. Fittig)) 479; Einwirkung der Wärme auf einige — (Berthelot) 577; Einwirkung der Alkalimetalle auf — (Berthelot) 584; Erkennung der in — Gasgemengen (Berthelot) 623; eine neue Reihe — (C. Schorlemmer) 811; natürliche —, Ursprung derselben und der brennbaren Mineralien (Berthelot) 830.
Kohle-Positiv-Bilder (Pigmentpositivverfahren), Swans Verfahren zur Herstellung photographischer — (G. Lunge) 554.
Kohlenzinkkette, Duchemin's — 656.
Krappverfälschung, Nachweisung der — (Pimont, Müller u. Bennet) 512.
Kreatin, einige Verbindungen des — mit Metallsalzen (C. Neubauer) 623.
Kreatin u. Kreatinin, Untersuchung des Muskels auf — (F. Nawrocki) 240: über — (C. Neubauer) 263.
Kreatin-Chlorcadmium, —-Chlorzink (C. Neubauer) 624.
Kreide, Schlämmen der — (J. G. Gentele) 656; Gehalt der — an organischer Substanz (Béchamp) 990; Ferment der — (Mykrozyma Cretae) (Béchamp) 990; Einfluss der — bei der Buttersäure- und Milchsäuregährung (Béchamp) 988.
Kreosot, über das — (A. E. Hoffmann und E. v. Gorup Besanez) 606.
Krystalle, die optischen Eigenschaften natürlicher und künstlicher — und die Veränderungen d. Eigenschaften durch Wärme (des Cloizeaux) 655.
Krystallformen, zur Kenntniss der — organischer Verbindungen (Loschmidt) 688; — einiger Thalliumverbindungen (W. H. Miller) 688.
Kühlgelagers, Aschenanalyse des — (J. C. Lermer) 1087.
Kümmelöl, römisch — und Campher, Verschiedenheit des Cymols aus demselben (R. Fittig) 150.
Kupfer, Verbindungen des Phosphors mit — (F. A. Abel) 65; Auffindung sehr kleiner Mengen — in thierischen Theilen (W. Lossen) 361; chromsaures — Bereitung des sog. — (J. Stinde) 990.
Kupfererze aus der Algodonbai in Bolivien (v. Bibra) 654.
Kupferlösungen, Einwirkung von Mangansuperoxyd auf — (Werner-Schmid) 927.
Kupfermineral, ein vermeintlich neues — aus Chili (G. L. Ulex) 158.
Kupferoxyd, Bestimmung des — als metallisches Kupfer (A. Classen) 272; —-Blei, wasserhaltiges arsensaures, ein neues Mineral (A. H. Church) 255.
Kupferprobe, colorimetrische — von Jaquelin und von Hubert (J. Wagmeister) 720.
Kupferschalen, platinplattirte — für Laboratorien (Sy u. Wagner) 815.
Kupfertitrirung, die Mohr'sche — (Max v. Wolfskron) 255.
Kupferwismutherz, über natürliches und künstliches — (R. Schneider) 521.
Kupferwismuthglanz, über den — (A. Weisbach) 1104.
Kupolofen, Woodword's patentirter Dampf-— (C. Kappesser) 687.
Labrador u. Oligoklas, Zusammensetzung von — (Rammelsberg) 718.
Lacke und Oelfarben, Verfahren, — schnell trocknend zu machen (F. Jünemann) 527.
Lakmuspapier, blaues — als sicheres Reactionsmittel für Säuren (Chevreul) 1055.
Laurit, ein neues Mineral von Borneo (Fr. Wöhler) 620.
Leber, Abhängigkeit des Glykogengehaltes in ders., von der Ernährung (M. Tscherinoff) 17. Xanthingehalt ders. (A. Almén) 22.
Lecanorsäure (O. Hesse) 674.
Leinöl, Bildung der Kohlensäure bei Einwirkung der Luft auf das — (F. Varrentrapp) 41.
Leinölsäure, über — (O. Süssenguth) 495

Leitungsfähigkeit, elektrische —, von Untersalpetersäuregas (Hempel) 175.
Leuchtgas, Reinigung des — v. Schwefelkohlenstoff durch grosse Mengen Ammoniakwasser (Anderson) 654.
Leuchtgasflamme, über die Construction der von Dumas und Regnault zur Prüfung der Helligkeit der — benützten photometrischen Apparate, und Deleuil's Waage (F. Leblanc) 688.
Leucin, Tyrosin und Glykokoll als Nahrungsmittel der Pflanzen (W. Wolf und W. Knop) 774.
Leukanilin, Anwendung des — (H. Köchlin) 665.
Licht, Einwirkung des — auf Chlorwasser — (W. C. Wittwer) 720; und Sauerstoffsalze, Einwirkung ders. auf das violette Silberchlorür, um in der Photographie die natürlichen Farben auf Papier zu erhalten (Poitevin) 93.
Lichtstärkemesser u. Ozonograph, Beschreibung eines — (A. Poey) 718
Lithionsalze, Isomorphie der — mit den Kali- oder Natronsalzen (C. Rammelsberg) 1104; Krystallform der — und ihre Isomorphie mit Natronsalzen (Rammelsberg) 283.
Löslichkeit, über die — (Persoz) 718.
Lösungen, übersättigte — (D. Gernez) 656; übersättigte — u. zur Geschichte des essigsauren Natrons (Jeannel) 687; über die übersättigten — (L. de Boisbaudran) 1071.
Löthrohr, Moses' — 717.
Luft, atmosphärische, Einfluss der Jahreszeiten auf die Eigenschaften der — (A. Houzeau) 48; kohlensäurehaltige, feuchte und trockene —, Verhalten der gebräuchlichsten Mittel zum Trocknen der Gase gegen — (R. Fresenius) 202; Ammoniakgehalt d. — (A. Müller) 255; Einwirkung der — auf ein Gemenge von Phenyloxydhydrat und Ammoniak (E. Schmidt) 336; Bemerkungen über das Ozon der — (A. Houzeau) 221; chemische Activität der — als Normalzustand der Atmosphäre und die Beziehungen, welche zwischen der Zunahme dieser Activität und gewissen atmosphärischen Störungen existiren (A. Houzeau) 687.
Luftmoleküle, die Grösse der — (J. Loschmitt) 481.
Lycoctonin und Acolyctin, zwei neue Alkoloide aus Aconitum lycoctonum (F. Hübschmann) 79.
Magnesia-Thonerde-Silicat, und Versuche mit dem — (E. Heiden) 1100.
Maassanalytische Bestimmungen, Verfahren zur Bestimmung des Kalksuperphosphats (George Jones) 111; der Kieselerde (Fr. Stolba) 189; des Schwefelarsens (Gräger) 221; von Blei und Zinn (Gräger) 222; die Mohr'sche Kupfertitrirung (M. v. Wolfskron) 255.
Magnesia, Scheidung der — von Kali und Natron (Fr. Stolba) 47; die Hydraulicität der — (H. Saint-Claire Deville) 150.
Magnesia-Kalke, Hydraulicität der — (Grace Calvert) 574.
Magnesium, über das — (J. H. Wanklyn und C. T. Chapmann) 846; und Calcium, neues Reagens zur Trennung von — (Ed. Sonstadt) 110.
Magneteisen, chemische Zusammensetzung des — aus dem Pfitschthale in Tyrol (E. Söchting) 240.
Maleinsäure, d. — (J. G. Gentele) 656.
Malonsäure, über die — (C. Heintzel) 828.
Mandarinen-Gelb, ein neuer gelber Farbstoff (G. Tissandier) 862.
Mangan, Trennung des — von Kobalt und Nickel (A. Terreil) 149; Blei, Silber und Wismuth, Bestimmung von — auf elektrolytischem Wege (C. Luckow) 688.
Manganers- und Eisenerzlagerstätten, Vorkommen von gediegen Blei in — (L. J. Igelström) 75.
Manganoxydul, wolframsaures —, ein neues Mineral (Hübnerit) (E. Riotte) 272.
Mangansilicat, ein neues — (Klipsteinit) (F. v. Kobell) 606.
Mangansuperoxyd, Einwirkg. d. — auf Kupferlösungen (Werner-Schmid) 927.
Marignac's Oel (Mills) 230.
Massenwirkung, die chemische — (Anton Chizynski) 465.
Meer, rothes — Analyse der Wasser vom — (Robinet u. J. Lefort) 511; Veränderung des Salzgehalts des — (Lartet) 687; Jordan und umliegende Quellen, Zusammensetzung des Wassers vom — (A. Terreil) 720.
Meerschaum, Wiener —, Zusammensetzung desselben, 880.
Meerwasser. Analyse des rothen Meeres (Robinet u. J. Lefort) 511; Verminderung des Salzgehalts des rothen M. (Lartet) 687.
Mekonsäure, Reductionsproducte der — und ihre Abkömmlinge (Jos. v. Korff) 504.

Melanin, das — (W. Dressler und A. Pribram) 395.
Melasse, Gewinnung des Zuckers aus der — mittels Baryt (das Dubrunfaut'sche Verfahren) (C. Stammer) 527.
Melilotsäure, Kenntniss d. — (Zwenger) 79.
Mercaptoglykolsäure und Sulphidiglykolsäure (J. Wislicenus) 199.
Mercuracetyl (Berthelot) 582.
Mergelkalke zu Häring in Tyrol und ihre Anwendbarkeit zu hydraulischem Kalkmörtel (A. v. Kripp) 49.
Mesithylen, Verhalten des — gegen chromsaures Kali und Schwefelsäure (R. Fittig) 255; einige Derivate des — (R. Fittig) 398.
Mesithylendiamin, salpetersaures — (R. Fittig) 398.
Metabenzyldisulphür (C. Märker) 165.
Metabenzylsulphhydrat (C. Märker) 163.
Metabrushit, Zeugit, Ornithit und andere Mineralien v. Sombrero (A. Julien) 687.
Metalle, magnetische —, über den Magnetismus der Salze ders. (G. Wiedemann) 720.
Metalloide, Metalle und deren Verbindung unter einander, Verhalten von Schwefelkohlenstoff gegen — (G. Gore) 686.
Metallvergiftungen, Iodkalium als Gegengift bei — (L. Melsens) 717.
Meteorit von Taranaki (v. Haidinger) 687.
Meteoriten, synthetische Versuche über — (Daubrée) 655.
Methenyldiamin (A. W. Hofmann) 313.
Methenyldiphenyldiamin (Formyldiphenyldiamin) (A. W. Hofmann) 312.
Methyläther, chlorirte —, über dies. (A. Butlerow) 480.
Methyl-Aethyl-Aceton (Butlerow) 274.
Methyl-Anisetyläther (Methylanisetyloxyd) (Cannizzaro) 167.
Methyldiacetsäure (R. Brandes) 319.
Methyl-Diäthyl-Carbinol (A. Butlerow) 275.
Methylendimethylencarbon-Aethylenammoniak (R. Brandes) 325.
Methylendimethylencarbonsäure (R. Brandes) 319; Salze der — 322.
Methyl-Hexyl (Schorlemmer) 69.
Methylhydantoin (C. Neubauer) 264.
Methylsalicylsäure (C. Gräbe) 381; deren Salze 383.
Methyl-Toluol (E. Glinzer u. R. Fittig) 89.
Methyl-Xylol (R. Fittig) 479.
Methlxylol u. Aethylxylol, über dies. — (Th. Ernst u. Rud. Fittig) 908.
Messing auf Glas zu kitten 332; — u. Eisen werden von Fettsäuren in der Hitze angegriffen (L. Danckwerth) 655.
Mikrochemie s. Pflanzenchemie.
Mikrozyma Cretae, Ferment der Kreide (Béchamp) 990.
Milch der Pflanzenfresser, Harnstoff in der — (Lefort) 688.
Milchsäure- u. Essigsäuregehalt des Bieres (A. Vogel) 400.
Milchsäuregährung, Einfluss der Kreide auf die — (Béchamp) 988.
Milchsäuren, über die — (J. G. Gentele) 656.
Mineralien, Analysen verschiedener und neue — Zusammensetzung und Constitution des Topases (Rammelsberg) 5; Analyse der Topase vom Schneckenstein in Sachsen, von Schlackenwald, des stänglichen Topases von Altenberg, vom Gebirge Adun-Tschilon, aus Brasilien, von Trumbull (Rammelsberg) 11; Analyse des Gadolinits (J. Bahr u. R. Bunsen) 124; Carmenit, ein neues Mineral (H. Hahn) 190; ein neues Salz von Leopoldshall bei Stassfurth (Kainit) (C. Zinken) 223; Chemische Zusammensetzung des Magneteisens aus dem Pfitschthale in Tyrol (Söchting) 240; Untersuchung einiger neuen und seltenen Mineralien: wasserhaltiger phosphorsaurer Kalk, wasserhaltige phosphorsaure Kalk-Thonerde und wasserhaltiges arsensaures Kupferoxyd-Blei (Bayldonit) (A. H. Church) 255; Hübnerit, ein neues Mineral (E. Riotte) 272; natürliches und künstliches Wismutherz (R. Schneider) 521; Zusammensetzung der Glaukonits (H. Haushofer) 543; Adamin eine neue Mineralspecies (C. Friedel) 544; das Eisenerz „Minette" 558; Asperolith (R. Hermann) 574; Zusammensetzung des Wiserins (V. Wartha) 590; Klipsteinit, ein neues Mangansilicat (F. v. Kobell) 606; Analyse des Felsens der neuentstandenen Insel Santorin (A. Terreil) 608; ein neues Mineral von Borneo (F. Wöhler) 620; über das Färbende im Flussspath, verschiedene Flussspathe (G. Wyrouboff) 920; ein Vorkommen des Augits als Fumarolenbildung (vom Rath) 985; über einige aus der Algodonbai in Bolivien (v. Bibra) 654; Charakteristiken einer

Anzahl neuer Mineralspecies (A. Breithaupt) 655; Untersuchung des Carnallits von Maman in Persien (Ad. Göbel) 686; Prüfung des Aeschinit auf Zirkonerde; Zusammensetzung des Tschewkinits; Ilmensäuregehalt des Columbits von Grönland (Hermann) 687; granathaltiger Sand von Pesaro, Thulit von Traversalla und Bustamit von Vincentin (Pisani) 718; Zusammensetzung des Oligoklas und Labrador (Rammelsberg) 718; über den Axinit; Krystallographisches (G. vom Rath) 718; über Okenit, Psilomelan und Arragonit (E. E. Schmidt) 719; Pektolith u. Osmelith (F. v. Kobell) 1024; einige — vom Lake superior (J. Chapman) 1103; chemische Untersuchung einiger seltener — in Cornwall (A. H. Church) 1103; über ein Lager von natürlichem phosphorsaurem Kalk in Estramadura und über Apetitkrystalle von Jumilla, welche zur Darstellung von Cer, Lanthan und Didym dienen können (R. de Luna) 1103; Adamin, eine neuer Mineralspecies (Friedel) 1103; Vorkommen von Wulfenit in Kirkudbrightshire (Heddle) 1103; Analyse eines Kupferminerals aus Corsika (Ch. Mène) 1103; die hauptsächlichen Marmorarten des Jura (Ch. Mène) 1104; schwarzer Spinell (Pisani) 1104; Beitrag zur Kenntniss des Axinits; die vulkanischen Eisenkrystalle vom Eiterkopf bei Plaidt und die auf denselben aufgewachsenen Augitkrystalle (G. vom Ruth) 1104; über den Kupferwismuthglanz (A. Weisbach) 1104.

Mineralien, brennbare — Ursprung derselben und der natürlichen Kohlenwasserstoffe (Berthelot) 830.

Mineralöl, neue Prüfungsmethode von — (Sulleron u. Urboin) 719.

Mineralspecies, neue — Charakteristiken einer Anzahl derselben (A. Breithaupt) 655.

Mineralwässer und Analyse derselben. Analyse des Iodquellensalzes von Hall in Oberösterreich (A. Effenberger) 32; Bestimmung der Kohlensäure in — (G. Carius) 111; Felsenquelle Nr. 2 in Bad Ems (Fresenius) 335; Analyse eines Natronsäuerlings von Nassau a. L. (F. Muck) 384; Darstellung und Analyse des Reichenhaller Mutterlaugen-Extracts 415; Analyse des Wassers von Vergèze (Dulimbertquelle) und Zusammensetzung des Gases, welches sich aus der Quelle des Bouillants entwickelt (A. Béchamp) 864; Analyse des Schwefelwassers von des Fumades (Theresenquelle) (A. Béchamp) 864; Die Frauenquelle in Baden (Erxner u. Koertsch) 656; die Therme von Tobelbad (E. Ludwig) 688; Ursprung der Schwefelwässer der Pyrenäen (E. J. Maumené) 688; das salinische Schwefelwasser zu Stolypin im südlichen Russland (C. Schmidt) 719; Trinkquelle zu Driburg, Herster Mineralquelle, sowie Analyse des zu Bädern benutzten Schwefelschlammes (Fresenius) 1103.

Minette, das Eisenerz — 558.

Moleküle, Anzahl der in der Volumeinheit enthaltenen — (Dupré) 656. — gesättige — die Lehre von denselben (A. Wanklyn) 1104.

Moleküle s. Luftmoleküle.

Molybdän, niedere Oxydationsstufen des (Rammelsberg) 279.

Molybdänoxyde (Rammelsberg) 279.

Monamine, secundäre — Bildung derselben aus der Phenyl- und Toluolreihe (G. de Laire, Girard u. Chapoteaut) 924.

Monobromtoluol (E. Glinzer u. R. Fittig) 89.

Monobrom-Xylendiamin (Hollemann) 186.

Monochloraceton (Ed. Linnemann) 350.

Monochloranilin α — (N. Sokoloff) 1092. β — 1093.

Mononitrochlorbenzol α und β — (N. Sokoloff) 1096.

Mononitrochlorbenzole, über — und ihre Reductionsqroducte (N. Sokoloff) 1089.

Monochlorbenzol, reines — (Schmid) 31.

Monochlorsantonin (F. Sestini) 845.

Monohydrodisiliciummonofluorür (H. Schiff) 129.

Monohydro-Octosilicium-Monofluorür (H. Schiff) 130.

Mononatriumacetylür (Bertbelot) 584.

Mononatriumglykolat, Einwirkung von einfachessigsaurem Glykoläther auf — (R. Mohs) 865.

Morindin u. Morindon, zur Kenntniss des — (W. Stein) 857.

Morphogenie, Molecular — einiger organisch-mineralischen Substanzen (A. Gaudin) 656.

Mucin, das — der Weinbergschnecke (E. Eichwald) 209.

Muskel, Untersuchung der — auf Krea-

tin und Kreatinin (Felix Nawracki) 240.
Mutterhefe, Verwendung der — und des Grünmalzes zur Branntweinbrennerei (Walz) 720.
Myrrhe, Aldehydharz und Akrylharz (H. Hlasiwetz u. L. Barth) 442.
Myrthe Australiens, Eugenia (Jambosa) chemische Untersuchung der — (S. de Luca u. G. Ubaldini) 431.
Nahrungsmittel der Pflanzen, stickstoffhaltige — (W. Wolf u. W. Knop) 774.
Naphtabraun, für die Färberei (Max Vogel) 511.
Naphtenalkohl, ein neuer viersäuriger Alkohol (R. Neuhoff) 77.
Naphtendichlorhydrin (Neuhoff) 77.
Naphthylamin, Einwirkung der salpetrigen Säure auf — (Ernst Chapman) 699.
Naphtylendiamin u. Salze, (Hollemann) 186.
Natrium, Einwirkung des — auf Nitroprussidnatrium (W. Weith) 335.
Natriumäthyl, Einwirkung von Kohlenoxyd auf — (J. G. Wanklyn) 494.
Natriumalkoholat, Einwirkung von — auf Teträthylammoniumjodür (R. Mohs) 877.
Natriumamalgam, Einwirkung des — auf Benzoylwasserstoff (A. Claus) 81; über — und seine Verwendungen zu technischen Zwecken (H. Wurtz) 720.
Natrium nitrat mit Kaliumnitrat, eine Doppelverbindung von Kaliumferrocyanid mit — (C. A. Martins) 361.
Natriumparoxybenzoësaures Aethyl (C. Gräbe) 885.
Natron, Nachweis des — in der Pottasche (Gräger) 551; — und Kali, Trennung der Magnesia von — (F. Stolba) 47; chlorsaures — über dasselbe (Hermann Jäger) 79; essigsaures — Geschichte desselben (Jeannel) 687; kohlensaures — Einwirkung desselben auf Schwefeleisen bei hoher Temperatur (E. Kopp) 944; paraphosphorsaures — Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf dass (W. Müller) 563.
Natron- u. Aetzkalilauge, Darstellung reiner — (Gräger) 79.
Natronsalpeter, Verbrauchszunahme des — (P. Schwarzenberg) 719.
Natronsalze, Isomorphie der — mit Lithionsalzen und Krystallform der letzteren (Rammelsberg) 283.
Natronsäuerling, von Nassau a. d. Lahn, Analyse des — (F. Muck) 384.
Nerium Oleander, das Gift des — (E. Pelikan) 592.
Nickel, Trennung des Kobalts vom — (H. Fleck) 547.
Nickel u. Kobalt, Trennung von — und die Trennung des Mangans von — (A. Terreil) 149; Bestimmungsformen des — (Gauhe) 302; colorimetrische Bestimmung von — (Cl. Winkler) 603; chromometrisches Verhalten von — (Alex. Müller) 717. die Aepuivalente von — (E. von Sommaruga) 1009.
Nickel- u. Kobaltgehalt des Eisens (O. L. Erdmann) 511.
Nickeloxydul-Kali-Kalk, salpetrigsaurer — -Kali-Baryt salpetrigsaurer, — -Kali-Strontian salpetrigsaurer (O. L. Erdmann) 594.
Nickelsuperoxyd u. Kobaltsuperoxyd, Zersetzung unterchlorigsaurer Salze durch — (C. Wicke) 720.
Nickel- u. Kobaltverbindungen, salpetrigsaure — (O. L. Erdmann) 593.
Niobium, in einem zinnhaltigen Mineral (H. Caron) 174; über das — (C. W. Blomstrand) 654; Verbindungen des — (C. Marignac) 688.
Nitroanilin (Mills) 231.
Nitrobenzol (Mills) 231; Darstellung des — (Gebr. Depouilly) 410.
Nitrobenzylchlorid (Beilstein u P. Geitner) 962.
Nitroglycerin, die Schädlichkeit des — (B. Schuchardt) 496; Explosion des gefrornen — 543; — oder Sprengöl, Darstellung und Anwendung desselb. (Liecke) 688. über das — (E. Kopp) 1038.
Nitroglycerins.a. Sprengöl, Nobel'sches.
Nitromannit (Mills) 231.
Nitromesitylendiamin (R. Fittig) 398.
Nitroprussidnatrium, Einwirkung von Natrium auf — (W. Weith) 335; — zum Nachweisen von alkalischen Sulphüren in Mineralwässern (A. Béchamp) 654.
Nitrosodiglykolamidsäure (W. Heintz) 643; deren Salze 644.
Nitrotoluol, Einwirkung von Natriumamalgam auf die Homologen des — (A. Werigo) 287.
Nitroverbindungen (Edmund S. Mills) 229.
Norerde, existirt sie oder nicht? (R. Hermann) 735.
Oele, ätherische — Ausbeute aus verschiedenen Droguen (H. Zeise) 574.
Oelfarben u. Lacke, Verfahren —

schnell trocknend zu machen (F. Jünemann) 527.
Oenanthyl- u. Capryl-Alkohol (E. T. Chapman) 105.
Okenit, Arragonit und Psilomelan, über — (E. E. Schmidt) 719.
Oligoklas u. Labrador, Zusammensetzung von — (Rammelsberg) 718.
Ophit der Pyrenäen (Leymerie) 688.
Opopanax (H. Hlasiwetz u. L. Barth) 442.
Organische Substanzen, Einwirkung von Chloriod auf — (M. Simpson) 238.
Organische Verbindungen, über einige aus dem Oxalsäureäther entstehende — (A. Geuther) 775; metallhaltige — neue Methode zur Darstellung derselben (A. Wanklyn) 765; eine neue Classe der — in denen Wasserstoff durch Stickstoff vertreten ist (Peter Griess) 97.
Ornithit, Zeugit, Metabrushit und andere Mineralien, über — (A. Julien) Hesse) 687.
Orseilleflechten, über die wichtigsten — und ihre Chromogene (O. 673.
Orsellinsäure (O. Hesse) 678.
Osmelith u. Pektolith, über — (F. v. Kobell) 1024.
Ozon, Entstehung von — (G. Planté) 1071.
Oxaminsäure, die — (L. C. de Coppet) 173.
Oxybenzaminsäure, Notiz über — (P. Griess) 414.
Oxybenzoësäure, Verhalten der — gegen Iod- und Chlorwasserstoff (C. Gräbe) 883.
Oxybenzyldisulphür (C. Märker) 164.
Oxybenzylsulphür (C. Märker) 166.
Oxypikrinsäure u. Styphninsäureäther (John Stenhouse) 680.
Oxysäuren der aromatischen Reihe (Carl Gräbe) 881.
Oxyvaleriansäure u. Salze der — (J. Clark u. R. Fittig) 918.
Ozon, Dichtigkeit des — (J. L. Soret) 33; Einfluss des Wassers auf die chemische Wirksamkeit des — (Fr. Schönbein) 46; Bemerkungen über das atmosphärische —; (Aug. Houzeau) 221.
Ozonograph u. Lichtstärkemesser, Beschreibung eines — der alle halben Stunden das atmosphärische Ozon und die chemische Wirkung des Lichtes selbst registrirt (A. Poey) 718.
Ozonometrische Messungen, Genauigkeit der — (St. Cl. Deville) 656.
Paraffin, Conservirung des Frescomalerei mit — Anwendung des gereinigten zum Präpariren von Wein- und Bierfässern (H. Vohl) 720.
Paranaphtalin (J. Fritsche) 289.
Paraoxybenzoësäure, (A. Ladenburg) 850; Einwirkung von Phosphorchlorid auf — (A. Ladenburg) 853.
Paraoxybenzoësäure - Aethyläther (C. Gräbe) 885.
Pektolith u. Osmelith, über — (F. v. Kobell) 1024.
Pentol, neues Glied der Reihe $C_n H_{2n-6}$ (Carius) 88.
Peru-Guano, Gewinnung von Harnsäure aus — (J. Löwe) 239.
Petroleumlampe, neue — (O. Buchner) 655.
Pflanzenchemie. Chemische Zusammensetzung der Seifenwurzeln (Aug. Vogl) 377; die Concretionen in den Birnen (Jul. Erdmann) 401; Untersuchung der Myrthe Australiens (S. de Luca u. G. Ubaldini) 431; chemisch-technische Untersuchungen der Gerstenmalzkeime (J. K. Lermer) 510; die Functionen der Blätter (Corenwinder) 751; Notiz über die Bestandtheile der Wurzelrinde des Apfelbaums (Fr. Rochleder) 957; Vorkommen von Quercetin in Calluna vulgaris (Fr. Rochleder) 991.
Pflanzenphysiologie, zur Physiologie der Bäume (Arth. Gris) 464.
Phenol-Diazobenzol (P. Griess) 104.
Phenose (Carius) 84.
Phenyläther, über den — (C. Lesimple) 830
Phenylalkohol, Darstellung des — (Hugo Müller) 222; und — Phosphorsäure (H. Hlasiwetz u. L. Barth) 456.
Phenylbraun, substantives — für die Färberei (V. Kletzinsky) 666.
Phenyloxydhydrat u. Ammoniak, Einwirkung von Luft auf — (E. Schmidt) 336.
Phenylreihe u. Toluylreihe, Bildung secundärer Monamine aus der — (G. de Laire, Girard u. Chapoteaut) 924.
Phenyltoluylamin (G. de Laire, Girard u. Chapoteaut) 925.
Polarisationsmikroskop von Nörremberg und das Kobell'sche Stauroskop, eine neue Modification derselben (A. Bregina) 1103.

Phosphate, alkalische — Fabrication derselben mit Hülfe des fossilen . phorsauren Kalks (Boblique) 848 mit
Phosphor, Verbindungen des —phos-Kupfer (F. A. Abel) 65; über feine Zertheilung des — (Hugo Schiff) 174; weisser — über denselben (E. Baudrimont) 255; zur Kenntniss des — (W. Hittorf) 687; der — beim Bessemern, Vorschlag zu einer Abänderung des Bessemergefässes, um phosphorhaltiges Roheisen verarbeiten zu können (H. Wedding) 720; Bestimmung des — im Eisen und Stahl (John Spiller) 732. — über die Krystalisation des — (Blondlot) 1055.
Phosphorsäure, quantitative Bestimmung der — bei Gegenwart von Thonerde (Knapp) 270; Bestimmung der — bei Gegenwart von Eisenoxyd, Thonerde und Kalk (Brassier) 703; reine — als Nebenproduct und Modificirung der von Liebig'schen Darstellungsweise von Iodwasserstoffsäure und Iodkalium (M. Pettenkofer) 445; und deren Salze, Anwendung der — zur Düngerfabrication (Blanchard und Chateau) 654.
Phosphorescenz des hexagonalen Schwefelzinks von Sidot (Becquerel) 1055.
Phosphorsäure - Anhydrid - Bereitung, Apparat zur — (Grabowski) 686.
Phosphorsäurelösung, Gehalt der — an Phosphorsäure (J. Watts) 720.
Phosphorsuperchlorid, Einwirkung von Xylylsäure auf — (H. G. Hirzel) 1054.
Phosphorsuperchlorid u. Quecksilberjodür, Verhalten von — bei höherer Temperatur (St. Cl. Deville u. Ad. Wurtz) 585.
Phosphortrichlorid, Einwirkung des — auf die Salze der aromatischen Amine (A. W. Hofmann) 305.
Phosphorwasserstoff, fester — Darstellung desselben (F. Rüdorff) 1008.
Photographie. Ueber Schwefelcyanammonium und salpetersaures Silberoxyd-Ammon in der — (M. Meynier) 42; gleichzeitige Einwirkung des Lichtes und von Sauerstoffsalzen auf das violette Silberchlorür, ein Mittel für dieselbe, die natürlichen Farben auf Papier zu erhalten (Poitevin) 93; Photographien auf Milchglas (Penabert) 304; Verhalten des Iodsilbers im Lichte (W. Reissig) 497; directe Glaspositive (H. Schwarz) 523; Swan's Verfahren zur Herstellung von photographischen Kohle-Positiv-Bildern (Pigmentpositivverfahren) (G. Lunge) 554; Neutralisation der sauren Silberbäder der Photographen (H. Vogel) 734; Darstellung der sogenannten Zauberphotographien (J. Schnauss) 719; Beitrag zur Kenntniss der Einwirkung des Sonnenlichtes auf empfindliche photographische Papiere (Ch. R. Wright) 1104.
Photographie s. a. Licht.
Photometrische Apparate zur Prüfung der Helligkeit der Leuchtgasflamme und Deleuil's construirte Wage mit automatischer Signalvorrichtung (F. Leblanc) 688.
Physikalische Chemie. Affinität und Wärme (H. Sainte-Claire Deville) 385; Ausdehnung des Wassers (A. Matthiessen) 406; über die Grösse der Luftmoleküle (J. Loschmitt) 481; über Dampfdichten (St Cl. Deville u. Ad. Wurtz) 586; Temperaturerniedrigung durch Legirung gewisser Metalle (Phipson) 894; über Dampfdichten von Cahours, Bemerkungen dazu (H. St. Cl. Deville) 941; über das Volumengesetz von Semenoff (Maumené) 1006; die Anzahl der in der Volumeinheit enthaltenen Moleküle (Dupré) 656; ein Gesetz, welches die Vereinigung der einfachen Körper bestimmt und über die Anziehung auf kleine Entfernungen (A. u. P. Dupré) 656; zur Ermittelung des Refractionsäquivalents der Grundstoffe (A. Schrauf) 719; über Capillar-Affinität (Jullien) 1055; die Lehre von den gesättigten Molekülen (A. Wanklyn) 1104.
Pigmentpositivverfahren, Swan's Verfahren zur Herstellung von photographischen Kohle-Positiv-Bildern (G. Lunge) 554.
Pikraminsäure, Umwandung der Pikrinsäure in — und Nachweisung des Traubenzuckers (C. D. Braun) 218.
Pikrinsäure, Umwandlung der — in Pikraminsäure und Nachweisung des Traubenzuckers (C. D. Braun) 218; Reagens auf Blausäure (A. Vogel) 400.
Pikroerythrin (O. Hesse) 678.
Platinoxydhydrat, Einwirkung von schwefliger Säure auf — (C. Birnbaum) 854.
Platinoxyd-Natron, schwefligsaures — (C. Birnbaum) 857.
Platintiegel, Ursache der Gewichts-

abnahme der — beim Glühen (C. Witstein) 79.
Polarisationsinstrument (Jellett) 687.
Porphyrin u. Chlorcyanin (O. Hesse) 175.
Portland-Cäment (A. Winkler) 507. — die Fabrication des — (Grüneberg) 687.: — s. Cäment.
Pottasche, Prüfung der — auf Natron (Gräger) 551; aus Wollfett (Maumené u. Rogelet) 688; und Soda, neues Verfahren der Fabrication von — (A. G. Hunter) 975.
Propargyläther aus Trichlorhydrin (Ad. Baeyer) 863.
Propyl-Aether-Aceton (A. Butlerow) 274.
Propyl-Dimethyl-Carbinol (A. Butlerow) 275.
Propylen und seine Derivate (H. Debus) 728; Aethylen und Amylen. Oxydation von — durch übermangansaures Kali (P. Truchot) 926.
Propyl-Methyl-Aceton (A. Butlerow) 274.
Propyl-Phycit (H. Debus) 375.
Protoxydsalze, die Einwirkung der — auf verschiedene Gase (Berthelot) 815.
Pseudoharnstoff Buttlerow's (J. G. Gentele) 656.
Psilomelan, Okenit und Arragonit über — (E. E. Schmidt) 719.
Puddelofen, rotirender — (Menelaus) 688.
Pulque von Trascala, Zusammensetzung des — (Boussingault) 1008.
Pulverprobe (v. Uchatius) 720.
Pyknit, Analyse desselben (Rammelsberg) 11.
Pyrisomalsäure (H. Kämmerer) 905.
Pyrophosphodiamidsäure, über — (J. H. Gladstone) 779.
Pyrophosphotriamidsäure (J. H. Gladstone) 342; deren Salze 343.
Pyroxylin, Bemerkungen über einige neue Verbindungen des — (J. Spiller) 45.
Quarzgehalt in Silicatgemengen (Alex. Müller) 717.
Quecksilber, Darstellung des — auf nassem Wege (R. Wagner) 863. — das spec. Gewicht der — (Stewart) 104.
Quecksilberäthyl, Notiz über — (E. T. Chapmann) 879.
Quecksilber-Benzyl (Campisi) 112.
Quecksilberiodür u. Phosphorsuperchlorid in hoher Temperatur (St. Cl. Devillo u. Ad. Wurtz) 586.
Quercetin, Vorkommen von — in Calluna vulgaris (F. Rochleder) 991.
Quintenyldiamin (A. W. Hofmann) 313.
Quintenyldiphenyldiamin (A. W. Hofmann) 311.
Radicale, metallhaltige — neue Classe derselben (Berthelot) 580.
Radices Saponariae s. Seifenwurzeln.
Rauchfleisch, Conservirung des — (A. Eckstein) 560.
Rautenöl (H. Hlasiwetz u. L. Barth) 455.
Reduction in neutralen Flüssigkeiten (Lorin) 303.
Refractionsaequivalent, Ermittlung des — der Grundstoffe (A. Schrauf) 719.
Reichenhaller Mutterlaugen-Extract, Darstellung und Analyse des — 415.
Rhodanammonium u. Rhodanmetalle, verkürzte Darstellungsweise von — (Ferd. Braun) 245.
Rhodanmetalle s. Rhodanammonium.
Rhoeadin, Notiz über — (O. Hesse) 190.
Roccella fuciformis und tinctoria und deren Chromogene (O. Hesse) 673.
Roheisen, Apparate zur Umwandlung des — in Stabeisen und Stahl (Morgan Morgans) 187; Patentmethode zur Darstellung von — das frei ist von S, P, Cu, Zn u. As. (A. K. Kerpely) 234; geschmolzenes, — über die Constitution einer aus demselben sich ausscheidenden Substanz (Fr. Muck) 250; über das Silicium des — (Phipson) 750; und Stahl, Darstellung von — (E. Liebermeister) 688.
Roheisenmassen, grosse — Umwandlung der selb. in homogenen und blasenfreien Gussstahl und Giessen des Stahls unter hohem Druck (Galy-Cazalat) 656.
Rohrzucker von Traubenzucker zu unterscheiden (J. Nicklès) 527; Einwirkung der Kreide auf den — (Béchamp) 989.
Rosanilin u. Rosolsäure, Bildung von — (H. Caro) 683; Hydrocyan — (H. Müller) 359.
Rosocyanin (E. Schlumberger) 965.
Rosolsäure u. Rosanilin, Bildung von — (H. Caro) 683.

Rothwein, künstlich gefärbter — von echtem zu unterscheiden (A. Philipps) 528.
Runkelrüben, neues Verfahren der Saftgewinnung aus den — (R. de Massy) 640.
Rutheusesquisulphuret, ein neues Mineral von Barmo (F. Wöhler) 620.
Saalschlamm, Bestimmung der von — absorbirten Gasarten (E. Reichhardt) 763.
Säure, organische — eine neue (P. Griess) 463.
Säureanhydride u. Chlorüre der Säureradicale, Verbindungen des salzsauren Glycids mit — (Truchot) 153. u. 975.
Säuren, aromatische, Studien über — (E. Erlenmeyer) 225; organische —, die Entstehung derselben (Persoz) 417.
Säureradicale, Chlorüre der — und Säureanhydride, Verbindungen derselben mit salzsaurem Glycid (Truchot) 153 u. 975.
Sagapenum (H. Hlasiwetz u. L. Barth) 441,
Salicylsäure, neue Bildungsweise — (E. Drechsel) 319.
Salicylverbindungen, Constitution der — (K. Kraut) 687.
Salinenproducte, chemische Untersuchungen der — von Salzderhelden, Sülbeck und Rothenfelde (H. Hahn) 687.
Salpeterkrystalle, Darstellung grosser — (J. Stinde) 719.
Salpeterlager von Tacunga (Boussingault) 655.
Salpetersäure, über die Dichte des — (J. Kolb) 1022.
Salpetersäure u. Ammoniak aus Stickoxydul (J. Persoz) 46.
Salpetersäure, Einwirkung der — auf Eisen (John M. Ordway) 717.
Salpetrige Säure, Einwirkung der — auf die Glykolamidsäuren (W. Heinz) 641; — aus Ammoniak (Wöhler) 63; Einwirkung der — auf Naphthylamin (E. Chapman) 699.
Salz, ein neues — von Leopoldshall bei Stassfurth (C. Zinken) 223.
Salze, lösliche —, Einwirkung derselben auf den Thierorganismus (Melsens) 879; Dichtebestimmung einer Reihe von — (Fr. Stolba) 719.
Salzlösungen, gesättigte — und doppelte Zersetzung derselben (Persoz) 718.
Salzsäure, arsenhaltige — des Handels (A. Houzeau) 687.
Sand, granathaltiger — von Pesaro, Thulit und Bustamit (Pisani) 718.
Sandkohlen, Backkohlen, Gaskohlen, Sinterkohlen und Anthracite, Unterscheidungsmerkmale der — (H. Fleck) 993.
Santonin, Chlorderivate des — (Fr. Sestini) 844.
Santorin-Felsen, Analyse des — (A. Terreil) 608.
Sauerstoff, Dichtigkeit des Ozons (J. L. Soret) 33; Darstelluug von — (Cl. Winkler) 843; Darstellung des — aus Chlorkalk (F. Stolba) 750; und Wasserstoffsuperoxyd (Baudrimont) 848.
Sauerstoffsalze, Einwirkung von Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff auf einige — bei erhöhter Temperatur (W. Müller) 561; und Licht, Einwirkung der — auf das violette Silberchlorür (Poitevin) 93.
Schafexcremente, chemische Untersuchung der — bei gleicher Nahrung der Thiere und verschiedenem Nähreffect (E. Reichardt) 667.
Schellack, Prüfung auf — (S. Schapringer) 526.
Schiessbaumwolle, Lenk's verbesserte — (Lenk) 571.
Schleimpepton der Weinbergschnecke (E. Eichwald) 215.
Schmelzfarben für Porcellan- und Glasmalerei (Salvetat) 688.
Schmucksachen, celtische —, Untersuchung ders. (E. Kopp) 287.
Schwarz, vorzügliches — auf Baumwollengarn 702.
Schwarzfärben wollener Zeuge (Th. Grison) 716.
Schwefel, über eine neue Eigenschaft des — Bemerkungen darüber zu der Notiz von Moutier und Dietzenbacher (A. Keller) 174; Bestimmung des — in organischen Körpern durch Verbrennung mit Sauerstoff und Bleisuperoxyd (C. M. Warren) 381; Krystallisation von — (Wetherill) 479; blaue Färbung der Wasserstoffflamme durch — (W. F. Barrex) 528; — mit Theer zusammengeschmolzen macht denselben widerstandsfähig gegen die meisten chemischen Agentien (Zaliwski-Mikorski) 720; und Chlorbaryum, Gewinnung von — als Producte der Condensation der SO_2 in chemischen Fa-

briken und Hüttenwerken (H. Wagner) 542.
Schwefelallyl, über — (E. Ludwig) 948.
Schwefelammonium, Verhalten der Uranoxydlösungen gegen — (A. Remelé) 609; Trennung und Bestimmung der Urans mittelst — 628.
Schwefelarsen, maassanalytische Bestimmung des — (Gräger) 221.
Schwefelcyan-Ammonium und salpetersaures Silberoxyd-Ammon in der Photographie (M. Meynier) 42.
Schwefelcyanmetalle, Beitrag zur Kenntniss der — (L. Clasen) 222.
Schwefeleisen, Einwirkung von kohlensaurem Natron auf — bei hoher Temperatur (F. Kopp) 944.
Schwefelkalium mit Schwefelquecksilber, eine neue Verbindung von — (R. Schneider) 572.
Schwefelkohlenstoff, Einwirkung des Zinkäthyls auf — (A. Graf Grabowski) 428; Einwirkung von Chloriod auf — und die dabei entstehenden Producte (R. Weber) 980; Giftigkeit des — und dessen Anwendung zur Vertilgung von Ratten und anderen schädlichen Thieren (S. Cloez) 1055.
Schwefelmetalle, Krystallisation einiger — (Sidot) 719; lösliche — Reduction derselben durch Zink (Stahlschmidt) 985.
Schwefelnatrium krystallisirtes — (C. Rammelsberg) 590.
Schwefelschlamm, Analyse des — (Fresenius) 1103.
Schwefelquecksilber mit Schwefelkalium, eine neue Verbindung von — (R. Schneider) 572.
Schwefelsäurebildungsprocess, über den — (Rud. Weber) 362.
Schwefelsäurefabrication Verstraet's ohne Bleikammern (Barreswil) 154.
Schwefelsäure-Harnsäure, Zusammensetzung der — und Verhalten bei Temperaturen über 100° (J. Löwe) 281.
Schwefelverbindungen, organische — über eine neue Reihe derselben (A. Saytzeff) 954.
Schwefelwässer der Pyrenäen, Ursprung der — Theorie der Entstehung von Aethern und Theorie der Verwandtschaft (E. J. Maumené) 688.
Schwefelwasser, Analyse des — von des Fumades (Theresenquelle) (A. Béchamp) 864; salinische — von Stolypin (C. Schmidt) 719.
Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und Chlorwasserstoff, Einwirkung von — auf verschiedene Sauerstoffsalze bei hoher Temperatur (W. Müller) 561.
Schweinemilch, Analyse der — (Lintner) 447.
Schwefelzink, hexagonales — die Phosphorescenz desselben (Becquerel) 1055; — von Sidot, Messungen des — (C. Friedel) 1055.
Scoparin, über das — (H. Hlasiwetz) 447.
Seewasser, Einwirkung des — auf gewisse Metalle und Legirungen (Crace Calvert) 48.
Seide, Bestandtheile derselben (Emil Cramer) 1; zur Genesis der — (Bolley) 31.
Seidenwurm, chemische und physiologische Studien über den — (Peligot) 718.
Seifenwurzeln (radices Saponariae), chemische Zusammensetzung der — (Aug. Vogel) 377.
Selenbromid (R. Schneider) 1003.
Selenbromür, (R. Schneider) 1003.
Selenzinn, einfach und zweifach — (R. Schneider) 529. u. 531.
Sericin, Seidenleim (Cramer) 2.
Serin (E. Camer) 3; Salze desselben 4.
Siedepunkte, über — verschiedener flüchtiger Kohlenwasserstoffe (E. M. Warren) 334.
Silber, Blei, Wismuth und Mangan, Bestimmung von — auf elektrolytischem Wege (C. Luckow) 688.
Silberbäder, Neutralisirte saure — der Photographen (H. Vogel) 734.
Silberchlorür, Einwirkung von Licht und Sauerstoffsalzen auf — (Poitevin) 93.
Silbererze u. Golderze, Kent's Röstverfahren für — (A. Arents) 1080.
Silberminen u. Goldminen, californische — und von Nevada (Jackson) 687.
Silberoxyd, Bestimmung des — als metallisches Silber (A. Classen) 605; Einwirkung des — auf Dioxymethylen (W. Heintz) 912; Ammon und Schwefelcyan- Ammonium in der Photographie (M. Meynier) 43.
Silicate, erdige — und verschiedene Verbindungen, über die Entstehung derselben (Becquerel) 970; — wasserhaltige Absorptionsversuche mit einigen künstlich dargestellten — (E. Heiden) 1096.

Silicium, Verhalten des — beim Frischen des Roheisens (List) 590; — im Roheisen (Phipson) 750.
Siliciumverbindungen, über einige — (Hugo Schiff) 129.
Silicotriamine u. Titanotriamine (A. W. Hofmann) 1078.
Sinterkohlen, Backkohlen, Gaskohlen, Sandkohlen und Anthracite, Unterscheidungsmerkmale der — (H. Fleck) 993.
Soda u. Pottasche, neues Verfahren der Fabrication von — (A. G. Hunter) 975.
Sodafabrication, Verwerthung der Rückstände der — (E. Kopp) 592.
Sodaprocess, über den Leblanc'schen — (J. Kolb) 285 (J. Pelouze) 294.
Sonnenlicht, die relativen Intensitäten des directen und zerstreuten — (R. E. Rascoe u. J. Baxendell) 1008. Einwirkung des — auf empfindliche photographische Papiere (Ch. R. Wright) 1104.
Sparbrenner für Steinkohlengas (Brönner) 655.
Spectralanalyse, Geschichte der — (Brewster) 655.
Spectrum s. Absorptionsspectrum.
Speise, über die mit Namen — bezeichneten Hüttenproducte (C. Rammelsberg) 987.
Sprengöl (Liecke) 688; Nobel'sches, zur Kenntniss des — (K. List) 528.
Stabeisen u. Stahl, unmittelbare Erzeugung von — in Hohöfen (E. C. A. Chenot) 655; Gusseisen und Stahl, Verfahren zur Behandlung von — (A. Gaudin) 656.
Stärke, Einwirkung der Kreide auf die — (Béchamp) 989; Dextrin und Zellgewebe, über — und über Gährung und Zuckerbildung (Payen) 717.
Stahl, Bestimmung des Kohlenstoffs im — (W. Weyl) 271; Bestimmung des Kohlenstoffs im — (Rinman) 303; über die Erfahrungen und Fortschritte mit dem Bessemern (Tunner) 525; Giessen desselben unter hohem Druck und Umwandlung grosser Roheisenmassen in homogenem blasenfreien Gusstahl (Galy-Cazalat) 656; über die Blasen des — (H. Caron) 766; und Eisen, Nachweis von Spuren Chrom im — (A. Terreil) 48; und Eisen, Bestimmung von Phosphor im — (J. Spiller) 732; u. Gusseisen geschmolzen —, Untersuchung der Gase darin (Caillet) 272; u. Roheisen, Darstellung von — (E. Liebermeister) 688; Guss- und Stabeisen, Verfahren zur Behandlung des — (A. Gaudin) 656.
Stauroskop von Kobell und das Nörremberg'sche Polarisationsmikroskop, über eine neue Modification derselben (A. Bregina) 1103.
Stearolsäure (Overbeck) 399.
Steinkohle u. Braunkohle, Verwitterung von — beim Lagern an der Luft (L. Thompson) 720.
Steinkohlen, Bildung der Kohlensäure daraus, beim Liegen derselben an der Luft (F. Varrentrapp) 37. S. a. Backkohlen, Gaskohlen, Sandkohlen Sinterkohlen und Anthracite.
Steinkohlengas-Sparbrenner s. Sparbrenner.
Steinkohlenreichthum Englands und seine Dauer 299.
Steinkohlentheer, Cumol des — (A. Kögler) 189; über die festen Kohlenwasserstoffe des — (J. Fritsche) 289.
Steinkohlentheeröl, Untersuchung der in dem flüchtigsten Theile des — enthaltenen Kohlenwasserstoffe (C. G. Williams) 293.
Steinöl, Heptylwasserstoff aus — (Schorlemmer) 70; canadisches — Benzolkohlenwasserstoffe darin (C. Schorlemmer) 719.
Stickoxydul, Umwandlung des — in Salpetersäure und Ammoniak (J. Persoz) 46.
Stickstoff, neue Methode der Bestimmung des — neben Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen und unorganischen Körpern (Gilbert Wheeler) 138.
Styphninsäure- u. Oxypikrinsäureäther (John Stenhouse) 680.
Styrol, isomere Zustände des — (Berthelot) 992.
Succinchlorid, Einwirkung des — auf Bittermandelöl (O. Rembold) 413.
Sulphidiglykolsäure u. Merkaptoglykolsäure (J. Wislicenus) 199.
Sulphinverbindung, Kenntniss der — (Fr. Dehn) 113.
Sulphotoluolchlorür (C. Märker) 162.
Sulphüre, über — (J. Pelouze) 145; alkalische — Nachweis derselben mittels Nitroprussidnatrium (A. Béchamp) 654.
Superiodide organischer Basen (William A. Tilden) 653.

Tantalmineralien, über die Säuren der — (C. W. Blomstrand) 654.
Tantal-Verbindungen, über — (C. Marignac) 1103.
Temperaturerniedrigung durch Legirung gewisser Metalle (Phipson) 894.
Terpene, Oxydationsproducte der — (H. G. Hirzel) 1060.
Terephtalsäure, Oxydationsproduct des Aethyltoluols (E. Glinzer u. R. Fittig) 91. — und Toluylsäure aus Xylol (Yssel de Schepper u. F. Beilstein) 246.
Teträthylammoniumiodür, Einwirkung von Natriumalkoholat auf — (R. Mohs) 877.
Tetrabromlecanorsäure (O. Hesse) 676.
Tetrachlortoluol (H. Limpricht) 936.
Thallium, Gewinnung desselben (R. Bunsen) 31; salpetersaures — kohlensaures — und Sulphocyanthallium, Krystallformen von diesen (W. H. Miller) 688.
Thalliumglas (Lamy) 799.
Theerfarben, über — 658.
Thierchemie. Analyse einer Schweinemilch (Lintner) 447. Untersuchung der Muskeln auf Kreatin und Kreatinin (F. Nawroki) 240. Chemische Untersuchung von Schafexcrementen bei gleicher Nahrung der Thiere und verschiedenem Nähreffect (E. Reichardt) 667. Chemische und physiologische Studien über den Seidenwurm (Peligot) 718. Versuche über thatsächliche und vermeintliche Beziehungen des Blutsauerstoffs (Bollett) 718.
Thierphysiologie. Wesen der Zuckerharnruhr (M. v. Pettenkofer u. C. Voit) 379. Die Schädlichkeit des Nitroglycerins (B. Schuchardt) 496. Chemische und physiologische Studien über den Seidenwurm (Peligot) 718.
Thionchlorür, Synthese des (Ad. Wurtz) 573. u. 846.
Thon, feuerfester, Verarbeitung des — zu Stonebridge (G. Lunge) 170; und Thonerde, Bestimmung der von — absorbirten Gasarten (E. Reichardt) 761.
Thonerde-Kalkerde-Silicat, Absorptions Versuche mit — (E. Heiden) 1099.
Thulit von Traversalla, Bustamit und granathaltiger Sand (Pisani) 718.
Titansäure, Scheidung der — von Zirkonsäure und einigen anderen Substanzen, Prüfung des Aeschinits auf einen Gehalt von Zirkonerde (Hermann) 687.
Titanotriamine u. Silicotriamine (A. W. Hofmann) 1078.
Titrirmethoden s. maassanalytische Bestimmungen.
Tolallylsulphür (C. Märker) 167.
Toluol, schwefelhaltige Abkömmlinge des — (C. Märker) 161; zweifach oxymethylirtes — (Cannizzaro) 167; Verhalten des — gegen verdünnte Salpetersäure (R. Fittig) 447; Chlor und Bromderivate des — (Lauth u. Grimaux) 847; Chlorsubstitutionsproducte des — (H. Limpricht) 929; — und Xenol (J. G. Gentele) 656.
Toluolabkömmlinge (E. Glinzer u. R. Fittig) 89.
Toluylen, ein neuer Kohlenwasserstoff (C. Märker) 166.
Toluylreihe u. Phenylreihe, Bildung secundärer Monamine aus der — (G. de Laire, Girard u. Chapoteaut) 924.
Toluylsäure (R. Fittig) 447; und Terephtalsäure aus Xylol (H. Y. de Schepper u. F. Beilstein) 246.
Topas, Zusammensetzung und Constitution — (Rammelsberg) 5.
Torf, Bestimmung der von — absorbirten Gasarten (E. Reichardt) 758.
Traubenzucker, Nachweisung des — u. Umwandlung der Pikrinsäure in Pikraminsäure (C. D. Braun) 218; — von Rohrzucker zu unterscheiden (J. Nicklès) 527.
Triäthylamin, salzsaures — Einwirkung des salpetrigsauren Kalis auf dasselbe und Trennung desselben vom Diäthylamin (W. Heintz) 649.
Triäthylphosphin, - Verbindungen (L. Carius) 147.
Triäthylsulphin, schwefelsaures — (Fr. Dehn) 116; salpetersaures — 116. essigsaures — 116; — Zinnchlorid (Dehn) 115; -Quecksilberchlorid 115; -Quecksilberiodid 116.
Triäthylsulphinbromür (Fr. Dehn) 115.
Triäthylsulphinchlorür (Dehn) 114.
Triäthylsulphinoxydhydrat (Fr. Dehn) 116.
Triäthylsulphin-Salze (Fr. Dehn) 116.
Triaminkobaltoxyd, salpetrigsaures — (O. L. Erdmann) 597.
Tribromamidobenzoësäure Geitner u. F. Beilstein) 399.

Tribrompropylen (Oppenheim) 109.
Tribrompropylendibromür (Oppenheim) 109.
Tricarballylsäure, über die — (Maxwell Simpson) 219; Salze der — (v. demselben) 220.
Tricarballylsäure-Aethyläther (M. Simpson) 219.
— -Amyläther (M. Simpson) 220.
Trichloranilin, Reductionsproduct des Trichlornitrobenzols (Lesimple) 158.
Trichlorhydrin-Phenose (Carius) 84; Rückbildung von Glycerin aus — (E. Linnemann) 619; Propargyläther aus — (Ad. Baeyer) 863.
Trichlorsantonin (F. Sestini) 844.
Trichlortoluol (H. Limpricht) 936.
Trimethylsulphiniodür (Fr. Dehn) 117.
Trinitroäthylxylol (Th. Ernst u. R. Fittig) 911.
Trinitro-Glycerin (Mills) 231.
Trinitromesitylen (R. Fittig) 398.
Trithionsäure, Bildung der — durch freiwillige Reduction von schwefligsaurem Kali (C. Saintpierre) 291.
Tri- u. Dichlor-Xylol (W. Hollemann) 319.
Trocknen der Gase, Verhalten der gebräuchlichsten Mittel zum — gegen feuchte, trockne und kohlensäurehaltige Luft (R. Fresenius) 202.
Tschewkinit, Zusammensetzung des — (Hermann) 687.
Turpethin (H. Spirgatis) 744.
Thurpethinsäure (H. Spirgatis) 745.
Turpetholsäure (H. Spirgatis) 745; Aether der — 749; Anhydrit der — 749.
Tyrosin, Leucin und Glykokoll als Nahrungsmittel der Pflanzen (W. Wolf u. W. Knop) 774.
Ueberschmelzung, über — (Gernez) 1055.
Umbelliferon (H. Hlasiwetz u. L. Barth) 456.
Umbellsäure (H. Hlasiwetz u. L. Barth) 458.
Unterchlorigsaure Salze, Zersetzung der — durch die Superoxyde des Nickels und Kobalts (C. Wicke) 720.
Untersalpetersäuregas, die Leitungsfähigkeit für Elektricität (Hempel) 175.
Unterschwefelsäure, Entstehung der — (B. Rathke) 479.
Uran, Untersuchungen über die geschwefelten Verbindungen des — (Ad. Remelé) 609; Bestimmung und Trennung mittels Schwefelammonium (A. Remelé) 628; zur Kenntniss der Fluorverbindungen des — (Carrington Bolton) 977.
Urandifluorid (C. Bolton) 977.
Uranoxydlösungen, Verhalten der — zu Schwefelammonium (Ad. Remelé) 609; Einwirkung anderer Sulphurete auf — 625; Verhalten der — zu schwefligsaurem Ammoniak und Darstellung von Uranroth 630.
Uranoxyfluorid (C. Bolton) 977.
Uranoxysulphuret, Eigenschaften des — (A. Remelé) 612.
Uranroth (A. Remelé) 615; Darstellung des — 630.
Usnea barbata, über Carbonusninsäure aus — (O. Hesse) 623.
Valeriansäure, einige neue Abkömmlinge der — (J. Clark u. R. Fittig) 916; und Ameisensäure, Untersuchungen über die — (E. Greiner) 833.
Valeriansäure-Aether, Einwirkung von Natrium auf den — (E. Greiner) 836.
Valerodichlorhydrin (Truchot) 153.
Valerolactinsäure (R. Fittig) 335; (J. Clark u. R. Fittig) 918.
Vanadium, Vorkommen des — im Aetznatron des Handels (A. Baumgarten) 367.
Varek, Fabrication des — und neue Methode zur Darstellung von Brom und Iod, Bestimmung mittels unterschwefligsaurer Alkalien (Ed. Moride) 688.
Verbindungen, aromatische — Reduction derselben mittels Zinkstaub (Baeyer) 1072.
Verbrennung, Erscheinungen der — (Boillot) 655.
Verbrennungsofen, verbesserter — (E. R. Erlenmeyer) 1034.
Vergiftungen s. Metallvergiftungen.
Verkupfern des Gusseisens nach Weil's Methode (A. Payen) 511.
Verseifung, Fette im Zustande der Emulsion nach Mège-Mouriès und Bedeutung dieses Zustandes für die — (Fr. Knapp) 536.
Verwandtschaft, allgemeine Theorie der — (E. J. Maumené) 688.
Vitriole, eine Reihe von Verbindungen der — in bestimmten Aequivalentverhältnissen (C. v. Hauer) 687.
Volumengesetz von Semenoff (Maumené) 1006.

Volumetrische Methoden, s. maassanalytische Bestimmungen.
Wachs, über das — (Liès-Bodard) 750.
Wärme u. Affinität (St. Cl. Deville) 385; Einfluss der — auf die optischen Eigenschaften natürlicher und künstlicher Krystalle (des Cloizeaux) 655; specifische — Beobachtungen über dieselbe (F. Neumann) 717; specifische — natürlicher und künstlicher Graphite (V. Regnault) 718
Wässer schlammige Klärung der — durch Alaun (Jeunet) 223.
Wasser, Einfluss des — auf die chemische Wirksamkeit des Ozons (Fr. Schönbein) 46; die Ausdehnung des — (A. Matthiessen) 406; destillirtes — Salzsäuregehalt desselben, mit Zusatz von Chlorbaryum destillirt. (A. Vogel) 557; — von Vergèze, Analyse des — und Zusammensetzung des Gases, welches sich aus der Quelle des Bouillants entwickelt (A. Béchamp) 864; — über das London im Jahre 1865—66 zugeführte — (E. Frankland) 1103.
Wasserglasseife (Artus) 559.
Wasserstoff durch Stickstoff vertreten, neue organische Verbindungen (P. Griess) 686.
Wasserstoffentwicklung an der Anode (W. Beetz) 654.
Wasserstoffflamme, blaue Färbung der — durch Schwefel (W. F. Barret) 528.
Wasserstoffsuperoxyd u. Sauerstoff über — (Baudrimont) 848.
Wein, rothen künstlich gefärbten — von echtem zu unterscheiden (A. Philipps) 528; rother Bordeaux, saures traubensaures Kali in demselben (Phipson) 718.
Wein u. Bier, Gerbsäuregehalt des — (A. Vogel jun.) 175.
Weinbergschnecke, über das Mucin der — (E. Eichwald) 209.
Weingeist mit Wasser, Verbindung des — (Mendelejeff) 224.
Weinsäure, die Basicität der — (K. Frisch) 598.
Weintrauben, Farbstoff der rothen — (Ed. Prillieux) 718.
Wetter, schlagende — Apparate zur Nachweisung der — (G. Fr. Ansell) 654.
Wiserin, Zusammensetzung des — (V. Waftha) 590.
Wismuth, Bestimmung des — in Bleilegirungen (A. Patera) 717; Blei, Silber und Mangan, Bestimmung von — auf elektrolytischem Wege (C. Luckow) 688.
Wismuthoxyd, basisch-salpetersaures — Prüfung desselben auf Arsen (Glénard) 592.
Wolframsäure, ein Aether der — (R. L. Maly) 952.
Wollfett, über den löslichen Theil des — und die Pottasche daraus (E. J. Maumené u. Rogelet) 688.
Wulfenit, Vorkommen des — in Kirkudbrightshire (Heddle) 1103.
Xanthin, Gehalt der Leber an demselben (A. Alméu) 22; Trennung desselben vom Hypoxanthin und Guanin (Alméu) 23.
Xenol u. Toluol (J. G. Gentele) 656.
Xylidin (G. Deumelandt) 430; salzsaures (G. Deumelandt) 430.
Xylidinschwefelsäure u. Baryumsalz (G. Deumelandt) 431.
Xylol, in Toluol und Terephtalsäure Umwandlung von—(H. Yssel de Schepper u. F. Beilstein) 246; zur Kenntniss des — (G. Deumelandt) 430.
Xylylsulphhydrat (Yssel de Schepper) 159.
Xylylsäure, Darstellung der — und deren Salze (H. G. Hirzel) 1051; Einwirkung der — auf Phosphorsuperchlorid (H. G. Hirzel) 1054; Insolinsäure (H. G. Hirzel) 1048.
Yttererde u. Erbinerde (J. Bahr u. R. Bunsen) 118.
Zauberphotographien, Darstellung von (J. Schnauss) 719.
Zellgewebe, Dextrin und Stärke, über — und über Gährung und Zuckerbildung (Payen) 717.
Zeugit, Ornithit und Metabrushit von Sombrero, über — (A. Julien) 687.
Zink, Verfahren — auf chemischem Weg mit brillanten Farbenüberzügen zu versehen (Böttger) 624; Hochätzen des — auf galvanischem Wege (Böttger) 734; Reductionsversuche mit — (C. Stahlschmidt) 982; und Blei, Bestimmung von — als Schwefelmetalle (A. Classen) 221.
Zinkblende, hexagonale — die Eigenschaften derselben (Sidot) 1055.
Zinkäthyl, Einwirkung des — auf Schwefelkohlenstoff (A. Graf Grabowski) 428.
Zinkoxyd-Ammoniumoxyd-Wasser, eine natürliche Verbindung von — (Malaguti) 590.
Zinn u. Blei, volumetrische Bestimmung von — (Gräger) 222.

Zinnchlorid, gewässertes — (Gerlach) 656.
Zinnselenide, zur Kenntniss der — (R. Schneider) 529.
Zirkonerde, Scheidung der — von Titansäure, Prüfung des Aeschinits auf Zirkonsäure (Hermann) 687.
Zirkonium, Darstellung von — (Phipson) 63.
Zucker, und zuckerähnliche Körper, (Carius) 84; — aus Melasse, Gewinnung desselb. in der Fabrik von Schröter und Wellmann in Berlin (Louis Walkhoff) 156; Bestimmung des — im Harn (G. Bergeron) 431; Gewinnung des — aus Melasse mittels Baryt (C. Stammer) 527; Gewinnung des — aus Syrupen durch künstliche Kühlung (Reynoso) 560.
Zuckerbildung u. Gährung von Stärke, Dextrin und Zellgewebe (Payen) 717.
Zuckerharnruhr, das Wesen der — (M. v. Pettenkofer u. Carl Voit) 379.
Zuckerlösung, Klärung der — behufs ihrer Untersuchung mit dem Polarisationsinstrument (C. Scheibler) 718.
Zuckerraffinerieformen, verbesserte (Niccol) 717.
Zymotechnische Mittheilungen (J. C. Lermer) 1086.

Autoren-Register.

Abel (F. A.), Verbindungen des Phosphors mit Kupfer 65.

Aldenkorrt, fractionirte Destillation gemischter Flüssigkeiten 559.

Almén (A.), Xanthingehalt der Leber 22; Trennung des Xanthins vom Hypoxanthin und Guanin 23.

Anderson, Reinigung des Leuchtgases von Schwefelkohlenstoff durch grosse Mengen Ammoniakwasser 654.

Ansell (G. F.), Diffusion von Gasen durch unglasirtes Porcellan und Gummi 111; Apparate zur Nachweisung schlagender Wetter 654.

Arents (A.), Kent's Röstverfahren für Gold- u. Silbererze 1080.

Artus (W), Wasserglasseife 559; Vorschrift zu einer guten Buchdruckerfarbe 654.

Baeyer (A.), über die Hydantoïnsäure und das Allantoin 71; Propargyläther aus Trichlorhydrin 863; die Reduction aromatischer Verbindungen 1072.

Bahr (J.) und R. Bunsen, über Erbinerde und Yttererde 118.

Barreswill, Verstraet's Verfahren zur Fabrication der Schwefelsäure ohne Bleikammern 154.

Barret (W. F.), blaue Färbung der Wasserstoffflamme durch Schwefel 528.

Barth (L.) s. Hlasiwetz (H.).

Baubigny (H.), Derivate des Kamphers 968.

Baudrimont (E.), über den weissen Phosphor 255; über Sauerstoff u. Wasserstoffsuperoxyd 848.

Bauer (A.), zur Kenntniss der Acetylen- u. Glykolreihe 168; Einwirkung von Chlor auf Amylen 1025.

Baumgarten (A.), Vorkommen des Vanadiums im Aetznatron des Handels 367.

Baxendell (J.), s. Rascoe (R. E.).

Beaujé u. Mene, Zusammensetzung des beim Auswalzen des Eisens sich bildenden Glühspahns 703.

Béchamp (A.), Benutzung des Nitroprussidnatriums zum Nachweisen von alkalischen Sulphüren in Mineralwässern 654; Analyse des Schwefelwassers von des Fumades (Theresenquelle) 864; Analyse des Wassers von Vergèze (Dulimbertquelle) und Zusammensetzung des Gases, welches sich aus der Quelle des Bouillants entwickelt 864; über den Einfluss der Kreide bei der Buttersäure- nnd Milchsäuregährung 988.

Bechi (E.) s. Schiff (H.).

Becquerel, über die Entstehung verschiedener Verbindungen namentlich erdiger Silicate 970; über die Phosphorescenz des hexagonalen Schwefelzinks von Sidot 1055.

Beetz (W.), über Wasserstoffentwickelung an der Anode 654.

Beilstein und P. Geitner, über die Nichtidentität des Chlortoluols mit dem Chlorbenzyl 356; Verhalten der Homologen des Benzols gegen Chlor 961.

Beilstein (F.) s. Geitner (P.).

Beilstein (F.) s. Schepper (H. Yssel, de). —

Beketoff, Untersuchung über die Ausscheidung einiger Grundstoffe durch andere 654.

Bennet und Müller s. Pimont.

Benzan (E. L.), Verbesserungen in der Gussstahlfabrication 654.

Bergeron (G.), Verfahren, die Menge des Zuckers im Harn zu bestimmen 431.

Berthelot, Bildung des Acetylens bei unvollkommenen Verbrennungen 151; Bemerkungen über einige Eigenschaften des Acetylens 277; Einwirkung der Wärme auf einige Kohlenwasserstoffe 577; neue Classe zusammengesetzter metallhaltiger Radicale 580; Mittel zur Erkennung v. Kohlenwasserstoffen in Gasgemengen 623; die Einwirkung gewisser Protoxydsalze auf verschiedene Gase 815; Ursprung der natürlichen Kohlenwasserstoffe und der brennbaren Mineralien 830; üb. das Acetylen 859; Einwirkung von Hitze auf Aethylen u. Aethylenwasserstoff 886; die Polymeren des Acetylens 937; isomere Zustände des Styrols 992.

Bibra, v., einige Kupfererze aus der Algodonbai in Bolivien (Atakamit) 654.

Birnbaum (C.), Einwirkung v. schwefliger Säure auf Platinoxydhydrat 854.

Bizio (J.), Glykogen in wirbellosen Thieren 654.

Blanchard und Chateau, Anwendung der Phosphorsäure und ihrer Salze zur Düngerfabrication 654.

Blomstrand (C. W.), über das Niobium; die Säuren der Tantalmineralien 654.

Blondlot, die Krystallisation d. Phosphors 1055.

Blumtritt (E.), Gase, welche durch Erhitzen von trockenen Körpern entfernt werden können 689. 705.

Boblique, Fabrication alkal. Phosphate mit Hülfe des fossilen phosphorsauren Kalks 848.

Böttger, Vorkommen von Indium im Ofenrauch der Zinkröstöfen 605; Verfahren, Zink auf chemischem Wege mit brillanten Farbenüberzügen zu versehen 624; Hochätzen von Zink auf galvanischem Wege 734.

Boillot, über die Erscheinungen der Verbrennung 655.

Boisbaudran (Lecoq de), über die übersättigten Lösungen 1071.

Bolley (P.), zur Genesis der Seide 31; zur Chemie und Technik der Fette 346.

Bolton (C.), zur Kenntniss der Fluorverbindungen des Urans 977.

Bouilhet (H.), über die Fortschritte der Galvanoplastik 1066.

Boussingault, die Salpeterlager von Tacunga 655; Zusammensetzung des Pulque von Trascala 1008.

Brandes (R.), über einbasische Kohlenstoffsäuren 817.

Brassier, Bestimmung der Phosphorsäure bei Gegenwart von Eisenoxyd, Thonerde und Kalk 703.

Braun (C. D.), Umwandlung der Pikrinsäure in Pikraminsäure und Nachweisung des Traubenzuckers 218; über Kobaltipentaminsulphate 337.

Braun (Ferd.), verkürzte Darstellungsweise des Rhodanammonium und einiger anderer Rhodanmetalle 245.

Bregina (A.). über eine neue Modification des Kobell'schen Stauroskopes u. des Nörremberg'schen Polarisationsmikroskops 1103.

Breithaupt (A.), Charakteristiken einer Anzahl neuer Mineralspecies 655.

Brewster, Geschichte der Spectralanalyse 665.

Brimmeyr (R.), Fuchsinfabrication 658 und Verfahren zur technischen Darstellung des Anilins 660.

Brönner, neuer Sparbrenner für Steinkohlengas 655.

Brunet und Jais, Verfahren zur Verarbeitung von Kleber und Eiweiss auf flüssige und feste Hefen 655.

Buchner (L. A.), ein neuer Farbstoff aus der Faulbaumrinde 544.

Buchner (Max), das Fluorthallium 240; ein neuer rother Farbstoff aus der Faulbaumrinde 655.

Buchner (O.), neue Petroleumlampe 655.

Bulk (Carl), über Crotonsäure 650.

Bunsen (R.), Gewinnung des Thalliums 31; Erscheinungen beim Absorptionsspectrum d. Dydims 655. S. a. Bahr (J.)

Butlerow (A.), über die tertiären Alkohole 273; über die chlorirten Methyläther 480.

Cailletet (L.), Untersuchung der Gase, die im geschmolzenen Gusseisen und Stahl enthalten sind 272; die Dissociation der Gase in metallurgischen Feuerstätten 959.

Calvert (Grace), die Hydraulicität der Magnesiakalke 574.

Campisi, Verbindung von Quecksilber und Benzyl 112.

Cannizzaro (S.), Constitution des Anisalkohols 167.

Carius (L.), Zucker u. zuckerähnliche Körper 84; ein neues Homologes der Benzoësäure 87; Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwässern 111; über Triäthylphosphin-Verbindungen 147.

Caro (H.), Bildung von Rosolsäure und Rosanilin 683.

Caron (H.), Gegenwart von Niobium in einem zinnhaltigen Minerale 174; über die Blasen des Stahls 766.

Chancourtois (E. P. de), die natürl.

Entstehung und künstliche Darstellung des Diamants 1037.
Chapman (Ernst T.), Capryl- u. Oenanthyl-Alkohol 105; Einwirkung der salpetrigen Säure auf Naphthylamin 699; Notiz über Quecksilberäthyl 879.
Chapmann (E. T.) s. Wanklyn (J. H.).
Chapman (E. J.), einige Mineralien vom Lake superior 1103.
Chapoteaut u. Girard s. G. de Laire.
Chateau s. Blanchard.
Chenot (F. C. A.), Hohöfen zur unmittelbaren Erzeugung von Stabeisen und Stahl 655.
Chevreul, blaues Lakmuspapier, sicheres Reactionsmittel f. Säuren 1055.
Chizynski (Anton), über die chemische Massenwirkung 465.
Chly s. Hübner (H.).
Church (A. H.), Analysen einiger in Grossbritannien gefundenen Bronzen 48; Untersuchung einiger neuer und seltener Mineralien: wasserhalt. phosphors. Ceroxyd-Kalk, wasserhalt. phosphors. Kalk-Thonerde und wasserhalt. arsensaures Kupferoxyd-Blei (Bayldonit) 255; chemische Untersuchung einiger seltener Mineralien aus Cornwall 1103.
Clark (J.) und Fittig (R.), einige neue Abkömmlinge der Valeriansäure 916.
Clasen (L.), Beitrag zur Kenntniss der Schwefelcyanmetalle 222.
Classen (Alex.), Bestimmung von Blei und Zink als Schwefelmetalle 221; Bestimmung des Kupferoxyds als metallisches Kupfer 272; Bestimmung des Silberoxyds als metallisches Silber 605.
Claus (A.), Destillationsproducte des milchsauren Kalkes 73; Einwirkung v. Natriumamalgam auf Benzoylwasserstoff in ätherischer Lösung 81.
Cloez (S.), Versuche und Beobachtungen über d. vegetabilischen Fette 239; Giftigkeit des Schwefelkohlenstoffs und dessen Anwendung zur Vertilgung von Ratten und schädlichen Thieren anderer Art 1055.
Cloizeaux (des), Untersuchungen über die optischen Eigenschaften natürlicher und künstlicher Krystalle und Veränderung der Eigenschaften durch Wärme 655.
Coppet (L. C. de), über die Oxaminsäure 173.
Corenwinder, Untersuchungen über die Function der Blätter 751.
Cramer (E.), Bestandtheile der Seide 1; das Sericin 2; das Serin 3.
Czumpelik, Untersuchung der Aloë succotrina 29; Untersuchung der Coronilla varia 30.
Danckwerth (L.), Messing und Eisen werden in der Hitze von Fettsäuren angegriffen 655.
Daubrée, synthetische Versuche über Meteoriten 655.
Davies (Edward), Einwirkung v. Hitze auf Eisenoxydhydrat bei Gegenwart v. Wasser 701.
Debray, ein Reactionsmittel auf Alkalimetalle 880.
Debus (Henry), Constitution einiger Kohlenstoffverbindungen 369. 721.
Dehn (Friedrich), zur Kenntniss der Sulphinverbindungen 113.
Delavaud (C.), über Atomicität 655.
Delvaux (Georges), Einwirkung von Chromsäure auf Anilin 189.
Depouilly (Paul u. Ernst), neue Darstellungsmethode der Benzoësäure 63; die Fabrication des zur Farbenbereitung geeigneten Anilins 410.
Deumelandt (G.), zur Kenntniss des Xylols 430.
Deville (H. Saint-Claire), über die Hydraulicität der Magnesia 150; über Affinität und Wärme 385; Genauigkeit der ozonometrischen Messungen mittels des Schönbein'schen Iodstärkepapiers 656; über Dampfdichten von Cahours, Bemerkungen dazu 941.
Deville (St.-Cl.) u. Wurtz (Ad.), über Dampfdichten 586.
Dietrich (Ernst), Reaction auf Harnsäure 286; gasvolumetrische Analyse mit besonderer Berücksichtigung der CO_2bestimmung 656.
Dollfuss, Mieg u. Co., Verbesserung des Handels-Garancins 656.
Drechsel (C.), über Aethyldioxysulphocarbonat 383.
Drechsel (E.), neue Bildungsweise der Salicylsäure 319; Einwirkung von Kohlensäure auf Glykol bei Gegenwart von Kalium oder Natrium 463.
Dressler (M.) und Pribram (A.), das Melanin 395.
Dupré, die Anzahl der in der Einheit des Volums enthaltenen Moleküle 656.
Dupré (A. u. P.), ein Gesetz, welches die Vereinigung der einfachen Körper bestimmt und über die Anziehung auf kleine Entfernungen 656.
Eckstein (A.), Conservirung des Rauchfleisches 560.
Effenberger (Anton), Analyse des Iodquellensalzes von Hall in Oberösterreich 32.

Eggertz (V.), Bestimmung des Kieselgehalts im Eisen 656.
Eichwald (E.), das Mucin der Weinbergschnecke 209.
Erdmann (Jul.), über die Concretionen in den Birnen 401.
Erdmann (O.L.), Kobalt- u. Nickelgehalt des Eisens 511; üb. salpetrigsaure Kobalt- und Nickelverbindungen 593; Darstellung des salpetrigs. Kalis 624.
Erlenmeyer (E.), Studien über die sog. aromatischen Säuren 225; Einige Eigenthümlichkeiten im Verhalten des Amylens 319; über einen praktischen Apparat zum Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren 685; Process der Einwirkung von Iodwasserstoffsäure auf Glycerin 870; verbesserter Verbrennungsofen 1034.
Ernst (Th.) und Fittig (Rud.), über das Methyl- und Aethylxylol 908.
Erxner u. Körtsch, die Frauenquelle in Baden 656.
Favre (P.A.), über die calorischen Erscheinungen bei elektrochemischen Zersetzungen und Verbindungen 1018.
Fernqvist (B.) s. Rinmann.
Fittig (R.), Verschiedenheit des Cymols im römisch Kümmelöl von dem aus Campher dargestellten 150; Verhalten des Mesithylens gegen chromsaures Kali u. Schwefelsäure 255; über Amidovaleriansäure 334; einige Derivate des Mesithylens 398; Verhalten des Toluols gegen verdünnte Salpetersäure 447; die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe 479; das Ditolyl, eine neue mit dem Dibenzyl isomere Verbindung 945. Siehe a. Clark (T.), Ernst (Th.), Glinzer (E.).
Fleck (H.), Trennnng des Kobalts vom Nickel 547; die fossilen Brennmaterialien und deren Hauptunterscheidungsmerkmale 993.
Frankland (C.), über das London im Jahre 1865 und 66 zugeführte Wasser 1103.
Fresenius (R.), Unterlagen zum Erhitzen über Gasflammen 15; über das Verhalten der gebräuchlichsten Mittel zum Trocknen der Gase gegen feuchte, trockne und kohlensäurehalt. Luft 202; Analyse der Felsenquelle Nr. 2 in Bad Ems 335; Analyse der Trinkquelle zu Driburg, der Herster Mineralquelle, sowie des zu Bädern benutzten Schwefelschlammes 1103.
Friedel (C.), Adamin, eine neue Mineralspecies 544; Messungen des künstlich dargestellten Schwefelzinks von Sidot 1055; Adamin, ein neues Mineralspecies 1103.
Frisch (K.), die Basicität der Weinsäure 598.
Fritsche (J.), die festen Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers 289.
Froehde (A.), Analyse der Doppelcyanide 63.
Galy-Cazalat, Umwandlung grosser Roheisenmassen in homogenen u. blasenfreien Gussstahl und Giessen des Stahls 656.
Gastell (J.), Jamaicin identisch mit Berberin 383.
Gaudin (A.), Molecular-Morphogenie einiger organisch-mineralischer Substanzen 656; Verfahren zur Behandlung des Stabeisens, Gusseisens u. Stahls 656.
Gauhe (Fr.), Bestimmungsformen des Kobalts und Nickels 302.
Gautier (Armand), üb. die Darstellung von Cyanchloriden 895.
Geitner (P.) u. Beilstein (F.), Amidodracylsäure u. Amidobenzoësäure 399. S. a. Beilstein.
Gentele (J. G.), Vorrichtungen zum Schlämmen der Kreide; über einige Alkohole; über Milchsäuren; die Aepfelsäure, Bernsteinsäure und Maleinsäure; die Dicyansäure; Chrom- und Schwefelcyanammonium; üb. Brodie's Hyperoxyde organ. Säureradicale; über Buttlerow's Pseudoharnstoff; üb. Xenol und Toluol; Bildung der der Ameisensäure homologen Säuren 656.
Gernez, über Ueberschmelzung 1055.
Gerlach, gewässertes Zinnchlorid 656.
Gernez (D.), übersättigte Lösungen 656.
Geuther (A.), die Constitution einiger aus dem Oxalsäureäther entstehender Verbindungen 775; Untersuchungen über die einbasischen Kohlensäure 786 und 801.
Gilbert (J.H.) s. Lawes (J.B.).
Girard und Chapoteaut s. Laire (G. de).
Gladstone (J. H.), über Pyrophosphotriamidsäure 342; über Pyrophosphodiamidsäure 779.
Glénard, Prüfung des basisch salpetersauren Wismuthoxyds auf Arsen 592.
Glinzer (E.) und Fittig (Rud.), über Toluolabkömmlinge 89.
Göbel (Ad.), Untersuchung des Carnallits und die wahre Ursache der rothen Färbung natürlicher Salze 686.
Gore (G.), Verhalten von Schwefelkohlenstoff gegen Metalloide, Metalle und Salze 686.

Gorup Besanez (v.) s. Hoffmann (E.).
Grabowski (Graf A.), die Einwirkung des Zinkäthyls auf Schwefelkohlenstoff 428; Apparat zur PO_5anhydridbereitung 686. S. a. Hlasiwetz (H.).
Gräbe, (Karl), über die Chinasäure 460; über die Oxysäuren der aromatischen Reihe 881; Verhalten des Anisols gegen Iodwasserstoff 895.
Gräger, Darstellung des übermangansauren Kalis 47; Darstellung reiner Aetzkali- und Aetznatronlauge 79; maassanalytische Bestimmung des Schwefelarsen 221; volumetrische Bestimmung von Blei und Zinn 222; Prüfung der Pottasche auf Natron 551: Prüfung der CO_2 auf einen Gehalt an Luft oder anderen Gasen 686.
Graham (T.), Absorption und dialytische Trennung von Gasen mittels colloidaler Diaphragmen 1017.
Greiner (Elias), Untersuchungen über die einbasischen Kohlenstoffsäuren 833.
Grimaux s. Lauth.
Gris (Arth.), zur Physiologie der Bäume 464.
Grison (Th.), Schwarzfärben wollener Zeuge 716.
Griess (Peter), eine neue Classe organischer Verbindungen in denen Wasserstoff durch Stickstoff vertreten ist 97; die Iodphenylsäure 286; Notiz über Oxybenzaminsäure 414; über eine neue organische Säure 463; neue organische Verbindungen, in denen H durch N vertreten ist 686. S. a. Martius (C. A.)
Grüneberg, Portlandcämentfabrication 687.
Gwosdew (Jwan), über die Darstellung des Hämins aus dem Blute und den qualitativen Nachweis minimaler Blutmengen 1027.
Haass, über Kesselstein 1086.
Hahn (H.), Carmenit, ein neues Mineral 190; chemische Untersuchungen der Salinenproducte von Salzderhelden, Sülbeck und Rothenfelde 687.
Haidinger, v., der Meteorit von Taranaki 687.
Hallwachs (W.), Bestimmung der Gerbsäure in gerbsäurehaltigen Materialien 632.
Hauer (C. v.), Ueber eine Reihe von Verbindungen der Vitriole in bestimmten Aequivalentverhältnissen 687.
Hauer (R.), über Herapathit 366.
Hassal (Arthur H.), Bestimmung der Harnsäure und deren Menge im menschlichen Harn 15.
Haushofer (H.), Zusammensetzung des Glaukonits 543.
Heddle, Vorkommen von Wulfenit in Kirkudbrightshire 1103.
Heiden (Eduard), Beitrag zur Erklärung der Absorptionsfähigkeit des Bodens für Basen 1095.
Heintz (W.), neue Bildungsweise des Dioxymethylens 353; Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Glykolamidsäuren 641; Einwirkung des salpetrigsauren Kalis auf salzsaures Triäthylamin und Trennung des Diäthylamins vom Triäthylamin 649; Notiz über die Einwirkung des Silberoxyds auf Dioxymethylen 912.
Heintzel (Carl), über die Malonsäure 828.
Hempel, die Leitungsfähigkeit von Untersalpetersäuregas für Elektricität 175.
Hermann (R.), Asperolith 574; Scheidung der Zirkonsäure von Titansäure und einigen anderen Substanzen, sowie Prüfung des Aeschinits auf einen Gehalt an Zirkonerde; Zusammensetzung des Tschewkinits; Ilmensäure-Gehalt des Columbits von Grönland 687; Norerde, existirt sie oder nicht? 735.
Hesse (O.), über Porphyrin und Chlorcyanin 175; Notiz über Rhoeadin 190; über Carbonusninsäure 623; die wichtigsten Orseilleflechten und ihre Chromogene 673.
Hirzel (H. G.), Oxydationsproducte des Cumols 1041 u. 1057.
Hittorf (W.), zur Kenntniss des Phosphors 687.
Hlasiwetz (H.), des Scoparin 447.
Hlasiwetz (H.) u. Barth (L.), einige Harze und Zersetzungsproducte derselben durch schmelzendes Kali 433; über einige Harze und künstliche Harzbildung 449; das Umbelliferon 456.
Hlasiwetz (H.) u. Graf Grabowski (A.), die Eugensäure 443.
Hoffmann (E.) u. Gorup-Besanez (E v.) über das Kreosot 606.
Hofmann (A. W.), Einleitung in die moderne Chemie 177. 193; Einwirkung des Phosphortrichlorids auf die Salze der aromatischen Amine 305. über Synthesen des Guanidins 1073.
Hofmann (P. W.) Notiz über Versuche mit Calciumoxysulphuret 687.
Hollemann (W.), einige Diamine 186, über Di- und Trichlor-Xylol 319.
Hoppe-Seiler (Fr.), Verhalten des

Gypses in Wasser bei höheren Temperaturen und die Darstellung des Anhydrits auf nassem Wege 217.
Houzeau (Aug.), Einfluss der Jahreszeiten auf die Eigenschaften der atmosphärischen Luft 48; Bemerkungen über das atmosphärische Ozon 221; die arsenhaltige Salzsäure des Handels 687; die chemische Activität der Luft als Normalzustand der Atmosphäre und die Beziehungen, welche zwischen der Zunahme dieser Activität und gewissen atmosphärischen Störungen existirin 687.
How, Beiträge zur Mineralogie Neu-Schottlands 1103.
Howard, Analyse einiger Proben toscanischer Borsäure 687.
Hübner (H.), u. Ohly, über Bromnitrobenzoësäuren 318.
Hübschmann (Fr.), Acolyctin und Lycoctonin, zwei neue Alkaloide aus Aconitum lycocton. 79.
Igelström (L. J.) Vorkommen von gediegen Blei in den Eisen- und Manganerzlagerstätten von Pajsberg und Wermland 75.
Iiienkoff, neues Verfahren zur Aufschliessung der Knochen für landwirthschaftliche Zwecke 331.
Jackson (H.) u. Ott (W. A.), neues Verfahren zur Extraction des Goldes aus Golderzen, namentlich Kiesen und anderen Erzen von geringem Goldgehalte 24.
Jacobsen, über das im Wasser lösliche Anilinblau 607.
Jäger (Hermann), über chlorsaures Natron 79.
Jais s. Brunet.
Jeannel, Untersuchungen über übersättigte Lösungen und Geschichte des essigsauren Natrons 687.
Jellet, Polarisationsinstrument 687.
Jenzsch, über amorphe Kieselerde 687.
Jeunet, Klärung schlammiger Wässer durch Alaun 223.
Jodin (V.), Asphyxie der Blätter 107; über eine physiologisch interessante Eigenschaft der Ameisensäure 139.
Johnson (S. W.), die Assimilation stickstoffhaltiger Körper von complicirter Zusammensetzung durch die Pflanze 480.
Jolly (F.) s. Meissner (G.).
Jones (George, ein volumetrisches Verfahren zur Bestimmung des Kalksuperphosphats 111
emann (Fr.), Verfahren alle Oelfarben und Lacke schnell trocknend zu machen 527; Kitt, der schnell erhärtet und dann dem Feuer und Wasser widersteht 560.
Julien (Alexis A.), über den Metabrushit, Zeugit, Ornithit und andere Mineralien von Sombrero 687.
Jullien, über die Capillar-Affinität 1055.
Kämmerer (Herm.), die Isomalsäure 902.
Kappesser (C.), Woodword's patentirter Dampf-Kupolofen 687.
Keller (A.), Bemerkungen zu der Notiz von Moutier und Dietzenbacher über eine neue Eigenschaft des Schwefels 174.
Kerpely (A. K.), Patentmethode zur Darstellung von S, P, Cu, Zn, As freiem Roheisen 244.
Kletzinsky (V.), Substantives Phenylbraun für die Färberei 666.
Knaffel (Lud.), Bereitung von reinem Cyankalium 960.
Knapp (Fr.), Beobachtung über die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure bei Gegenwart von Thonerde 270; die Fette im Zustande der Emulsion nach Mège-Mouriès und Bedeutung dieses Zustandes für die Verseifung 536.
Knop (C. A.), Reductionsproducte des Isatins 257.
Knop (W.), über die Absorption der Ackererde 782. S. a. Wolf (W.).
Kobell (F. v.), über den Klipsteinit, ein neues Mangansilicat 606; — über Pektolith und Osmelith 1024.
Köchlin (Horaz), über ein Blau, welches durch Reduction der Chloroxynaphtalsäure entsteht 512; Anwendung des Leukanilins 665.
Kögler (A.), das Cumol des Steinkohlentheers 189.
Koertsch s. Erxner.
Kolb (J.), über den Leblanc'schen Sodaprocess 285. (J.), die Dichte der Salpetersäure 1022.
Kopp (E.), Untersuchungen celtischer Schmucksachen 287; Verwerthung der Rückstände der Chlorkalk- und Sodafabrication 592; Einwirkung von kohlensaurem Natron auf Schwefeleisen bei hoher Temperatur 944; über das Nytroglycerin 1038.
Korff (Jos. v.), die Reductionsproducte der Mekonsäure und ihrer Abkömmlinge 504.
Kraut (K.), Wassergehalt des Kalialauns 190; Bestimmung des Iods mit

Hülfe von Chlorsilber 303; Einwirkung der Chlorbenzoyls auf Bernsteinsäureäther 510; Constitution der Salicylverbindungen 687.

Kripp (A. v.), Mergelkalke zu Häring in Tyrol und ihre Anwendbarkeit zu hydraulischem Kalkmörtel 49.

Kubel (W.), Coniferin, ein Glykosid aus dem Cambialsafte der Nadelhölzer 332.

Kunheim, farbloses Blutalbumin 560.

Ladenburg (A.), Synthese der Anissäure und ihrer Homologen 849.

Ladenburg u. Leyerkus, Constitution des Anethols 959.

Laire (G. de), Girard und Chapoteaut, Bildung secundärer Monamine aus der Phenyl- und Toluylreihe 924.

Lamy, über Thalliumglas 799.

Landolt (H.), quantitative Analyse gemischter Flüssigkeiten mittels ihrer Brechungsexponenten und spec. Gewichte 131.

Lartet, die Veränderung des Salzgehaltes des rothen Meers 687.

Lauth, über Anilinschwarz 735.

Lauth u. Grimaux, Chlor- und Bromderivate des Toluols 847.

Lawes (J. B.) u. Gilbert (J. H.), über Zusammensetzung, Werth und Nutzbarmachung des Inhalts der Cloaken 1103

Lefort, Harnstoff in der Milch der Pflanzenfresser 688.

Lefort (J.) s. Robinet.

Leisler (Louis), Gewinnung von Brom und Bromverbindungen aus der Mutterlauge des Seewassers 688.

Lenk, verbesserte Schiessbaumwolle 571.

Lermer (Joh. K.), chemisch- technische Untersuchung der Gerstenmalzkeime 510; zymo-technische Mittheilungen 1086.

Lesimple (C.), Verhalten des dreifachgechlorten Benzols zu einigen Agentien 158; über den Phenyläther 830.

Letellier, über der Amantin (???) 1103.

Leyerkus s. Ladenburg.

Leymerie, über den Ophit der Pyrenäen 688.

Liebermeister (E.), Darstellung von Roheisen und Stahl 688.

Liebig (J. v.), Werth des Extract. carnis als Nahrungsmittel 462; Bereitung des Kaffees 575; über den angeblichen Kochsalzgehalt des Extractum carnis americanum 1035.

Liecke, Nitroglycerin oder Sprengöl 688.

Liès-Bodard, Untersuchungen über das Wachs 750.

Lill (Max v.), zur Theorie der Extraction des Goldes aus Erzen und Hüttenproducten mittels unterschwefligsaurer Salze 270.

Limpricht (H.), Chlorsubstitutionsproducte des Toluols 929.

Lindig, Verhalten von Glaubersalzlösungen bei Temperaturerniedrigungen 784.

Linnemann (Ed.), Synthese des Acetons 349; Rückbildung von Glycerin aus Trichlorhydrin 619.

Lintner, chemische Analyse der Harnröhrensteine der Schafe 415; Analyse einer Schweinenmilch 447.

Lippmann s. Schützenberger.

List (K.), zur Kenntniss des Nobel'schen Sprengöls 528; Verhalten des Silicium beim Frischen des Roheisens 590.

Löwe (Jul.), Gewinnung der Harnsäure aus Peru-Guano 239; die Zusammensetzung der Schwefelsäure - Harnsäure in dem ihr Verhalten bei Temperaturen über 100° 281.

Lorin, Reduction in neutralen Flüssigkeiten 303.

Loschmidt, zur Kenntniss der Krystallformen organischer Verbindungen 688.

Loschmitt (J.), die Grösse der Luftmoleküle 481.

Lossen (W.), Auffindung von sehr kleinen Mengen Kupfer in thierischen Theilen 361.

Louguinine (W.) s. Naquet (A.).

Luca (S. de), und Ubaldini (G.), chemische Untersuchung der Myrthe Australiens 431.

Luckow (C.), Bestimmung von Silber, Wismuth, Blei und Mangan auf elektrolytischem Wege 688.

Ludwig (E.), die Therme von Tobelbad 688; über Schwefelallyl 948.

Lunge (G.), Einwirkung von Ammoniak auf glühende Kohle 111; Verarbeitung des feuerfesten Thones zu Stonebridge 170; Swan's Verfahren zu Herstellung von photographischen Kohle-Positiv-Bildern (Pigmentpositivverfahren) 554.

Luna (R. de), über ein Lager von phosphorsaurem Kalk in Estramadura und über Apatitkrystalle, welche zur Darstellung von Cer, Lanthan und Didym dienen können 1103.

Macadam, Stevenson, Zusammensetzg. der Esparto-Faser oder des spanischen Grases und dessen Anwendung in der Papier-Manufactur 304.
Märker (C.), einige schwefelhaltige Abkömmlinge des Toluols 161.
Malaguti, eine natürliche Verbindung von Zinkoxyd, Ammoniumoxyd und Wasser 590.
Maly (R. L.), über einen Aether der Wolframsäure 952.
Marcus, Apparat z. Beleuchtung mittels Luft, welche durch Petroleum carbonisirt ist, 688.
Maréchal (Ch. R.) s. Tessié du Mothay.
Marignac (C.), Verbindungen des Niobiums 688; über Tantalverbindungen 1103.
Martius (C. A.), eine Doppelverbindung von Kaliumferrocyanid mit Kalium- u. Natriumnitrat 361; über Amidodinaphtylimid und Diazoamidonaphtol 545.
Martius (C. A.), verbessertes Verfahren zur Darstellung des Diazo-Amidobenzols 1078.
Martius (C. A.) und P. Griess, das Amidodiphenylimid, eine neue organ. Base 321.
Maumené (E. J.), über die Dichloressigsäure 256; Ursprung der Schwefelwässer in den Pyrenäen; Theorie der Entstehung von Aethern; Theorie der Verwandtschaft 688; über d. Volumengesetz von Semenoff 1006.
Maumené und Rogelet, Notiz über den löslichen Theil des Wollfetts und über die Pottasche daraus 688.
Massy (R. de), neues Verfahren der Saftgewinnung aus Runkelrüben 640.
Matthews (H.), Reinheit der Iodide und Bromide des Handels 688.
Matthiessen (A.), über die Ausdehnung des Wassers 406.
Meissner (G.) und Jolly, Entstehung von Bernsteinsäure im thierischen Stoffwechsel 239.
Melsens (L.), die Einwirkung löslicher Salze auf den Thierorganismus 879; Anwendung des Iodkaliums als Gegengift bei Metallvergiftungen 717.
Mendelejeff, Verbindung des Weingeistes mit Wasser 224.
Mène (Ch.), Analyse eines Kupferminerals von Corsica 1103; Analyse der hauptsächlichsten Marmorarten des Jura 1104; über eine Eisenbeize 1104.
Menelaus, rotirender Puddelofen 688.
Menschutkin (Nicolaus), die Producte der Einwirkung wasserfreier Alkohole auf Dreifachchlorphosphor 897.
Meyer (Lothar), einige Zersetzungen von Chloräthyl 889.
Meynier (M.), Schwefelcyan-Ammonium und salpetersaures Silberoxyd-Ammon in der Photographie 42.
Mieg u. Co. s Dollfuss.
Miller (W. H.), Krystallformen einiger Thalliumverbindungen 688.
Mills (Edmund S.), über Nitroverbindungen 229.
Mohs (R.), Einwirkung von einfach essigsaurem Glykoläther auf Mononatriumglykolat 865; Einwirkung von Natriumalkoholat auf Teträthylammoniumiodür 877.
Morgans (Morgan), verbesserte Apparate zur Umwandlung des Roheisens in Stabeisen und Stahl 187.
Moride (Ed.), Fabrication des Varek; neue Methode zur Darstellung von Brom und Iod und Bestimmung ders. mittels unterschwefligsaurer Alkalien 688.
Morkownikoff (W.), über den Allyläthyläther 319; über die Isobuttersäure und den Pseudo-Aethyläther 737.
Muck (Fr.), Constitution einer aus geschmolzenem Roheisen sich ausscheidenden Substanz 250; Analyse eines Natronsäuerlings von Nassau a. d. Lahn 384.
Müller (A.), Ammoniakgehalt der atmosphärischen Luft 255.
Müller (Alex.), Methode der Analyse der Ackererden; Stickstoffgehalt der Ackererden; Quarzgehalt in Silicatgemengen; chromometrische Studien über Affinität; chromometrisches Verhalten zwischen Nickel und Kobalt 717.
Müller (Hugo), Darstellung d. Phenylalkohols 222; üb. Hydrocyan-Rosanilin 359.
Müller (W.), Einwirkung von Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff auf einige Sauerstoffsalze bei erhöhter Temperatur 561.
Müller und Bennet s. Pimont.
Naquet (A.) und Longuinine (W.), einige Derivate der Formobenzoësäure 493; über Bromcuminsäure 799.
Nawrocki (Felix), Untersuchung des Muskels auf Kreatin u. Kreatinin 240.
Neubauer (C.), über Kreatin und Kreatinin 263; Verbindungen des Kreatins mit Metallsalzen 623.
Neuhoff (Rob.), ein neuer viersturiger Alkohol, Naphtenalkohol 77.
Neumann (F.), Beobachtungen über die

spec. Wärme verschiedener, namentlich zusammengesetzter Körper 717.
Niccol, Formen für Zuckerraffinerien 717.
Nicklés (J.), Unterscheidungsmittel von Rohr- und Traubenzucker 527; Beobachtungen über die Fette 557; neues Lösungsmittel für Gold 717.
Oppenheim, Geschichte des Allylens 109; Isomerie der Allylreihe 534; über den Allyläthyläther 879.
Ordway (John M.), Einwirkung der NO_5 auf Eisen 717.
Ott (W. A.) s. Jackson (H.)
Overbeck, über Bromölsäure 398.
Paraf (A.), ein neues Anilinschwarz 44.
Patera (A.), Wismuthgehalt in Bleilegirungen 717.
Payen (A.), über Weil's Methode zum Verkupfern des Gusseisens 511; über Stärke, Dextrin und Zellgewebe, Untersuchungen über Zuckerbildung und Gährung 717; über Iodkalium 734.
Peligot, chemische und physiologische Studien über den Seidenwurm 718.
Pelikan (C.), Untersuchung über das Gift des Nerium Oleander 592.
Pelouze (J.), über Sulphüre 145; über den Leblanc'schen Sodaprocess 294.
Penabert, Photographien auf Milchglas 304.
Perret (A.), Fabrication der Citronensäure mittels citronensaurer Magnesia 431; Apparat zur continuirlichen Kohlensäureerzeugung und Klärapparat für Zuckerfabriken 718.
Persoz (J.), Umwandlung des Stickoxyduls in Salpetersäure u. Ammoniak 46; über die Entstehung der organischen Säuren 417.
Persoz (S.), neues Verfahren zur Bestimmung des spec. Gew. fester Körper 542; über Löslichkeit, gesättigte Salzlösungen, Hydratwasser und doppelte Zersetzungen von Salzlösungen 718.
Pettenkofer (M.v.), Desinfection als Mittel gegen Ausbreitung der Cholera 365.
Pettenkofer (M.v.) und Voit (Carl), über das Wesen der Zuckerharnruhr 379.
Pettenkofer (Michael), Modification der v. Liebig'schen Darstellungsweise von Iodwasserstoffsäure und Iodkalium und reine Phosphorsäure als Nebenproduct 445.
Philipps (A.), künstlich gefärbten Rothwein von echtem zu unterscheiden 528.
Phipson, Darstellung von Zirkonium 63; saures traubensaures Kali in einem rothen Bordeauxweine 718; über das Silicium im Roheisen 750; über eine durch Legirung gewisser Metalle erzeugte Temperaturerniedrigung 894.
Piésse, Darstellung von Aepfelessenz 944.
Pimont, Müller und Benaet, Nachweisung der Krappverfälschung 512.
Pisani, granathaltiger Sand von Pesaro, Thulit von Traversalla, Bustamit von Vincentin 718; Chenovixit, eine neue Mineralspecies von Cornouailles 1024; über einen schwarzen Spinell 1104.
Planté (G.), über die Entstehung von Ozon 1071.
Poey (André), Beschreibung eines Ozonographs und Lichtstärkemessers 718.
Poitevin, gleichzeitige Einwirkung v. Licht und Sauerstoffsalzen auf das violette Silberchlorür, ein Mittel für die Photographie, die natürlichen Farben auf Papier zu erhalten 93.
Popoff (A.), Isomerie der Ketone 882.
Prandtl (Karl), über den von der CO_2 des Bieres in gespundeten Fässern ausgeübten Druck und die Wirkung dess. auf den Verlauf der Gährung 718.
Pribram (A.) s. Dressler (W.)
Prillieux (Ed.), über den Farbstoff der rothen Weintrauben 718.
Rainey (George), Einfluss der Mengenverhältnisse auf die chemische Affinität und Beobachtungen hierüber an einigen Doppelchloriden und oxalsauren Salzen 718.
Rammelsberg (C.), Zusammensetzung und Constitution des Topases 5. Analysen verschiedener Topase 11; niedere Oxydationsstufen des Molybdäns 279; Krystallform der Lithionsalze u. deren Isomorphie mit Natronsalzen 283; isomorphe Mischungen aus überchlorsaurem und übermangansaurem Kali 533; krystallisirtes Schwefelnatrium 590; über krystallisirte Chromsäure 608; Zusammensetzung des Oligoklas und Labrador 718; über die mit dem Namen „Speise" bezeichneten Hüttenproducte 987; Isomorphie der Lithionsalze mit den Kali- oder Natronsalzen 1104.
Rascoe (R. E.) u. Baxendell (J.), über die relativen Intensitäten des directen und zerstreuten Sonnenlichts 1008.
Rath (G. vom), üb. den Axinit; Krystallographisches 718; über ein Vorkommen des Augits als Fumarolenbildung 985; Beitrag zur Kenntniss des Axinits; die vulkanischen Eisenglanzkrystalle vom Eiterkopf bei Plaidt und die auf den-

selben aufgewachsenen Augitkrystalle 1104.
Rathke (B.), Entstehung der Unterschwefelsäure 479.
Regnault (V.), über die spec. Wärme der natürlichen und künstlichen Graphite 718.
Reichardt (C.), chem. Untersuchung von Schafexcrementen bei gleicher Nahrung der Thiere und verschiedenem Nähreffect 667; über die Bestimmung der von festen Körpern absorbirten Gasarten 753 u. 769.
Reimann (M.), Beiträge zur Technologie des Anilins 326.
Reissig (W.), Verhalten des Iodsilbers im Lichte 497.
Rembold (Otto), über das Aloisol 408; die Einwirkung des Succinchlorids auf Bittermandelöl 413.
Remelé (Adolf), die geschwefelten Verbindungen des Urans 609.
Reynoso, Zuckergewinnung aus Syrupen durch künstliche Kühlung 560.
Ribau (J.), über das Coriamyrtin 973.
Rinman (Ludwig), Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl 303.
Rinmann und Fernquist (B.), Zusammensetzung, Pressung und Temperatur der Hohofengase 718.
Riotte (Eug.), Hübnerit, ein neues Mineral 272.
Rivier, Capillarfilter zum Klären des Wassers 718.
Robinet und Lefort (J.), Analyse des Wassers des rothen Meeres 511.
Rochleder (Fr.), Notiz über die Bestandtheile der Wurzelrinde des Apfelbaums 957; Notiz über die Blätter von Epacris 972; Quercetin in Caluna vulgaris 991.
Rogelets. Maumené (E. J.).
Rollett, über thatsächliche und vermeintliche Beziehungen des Blutsauerstoffs 718.
Rosenstiel, Erzeugung des Anilinschwarz und über das chlorsaure Ammoniak als Oxydationsmittel 297; über die Rolle, welche das Kupfer bei der Bildung des Anilinschwarz spielt 313.
Roussin, Nachweis von Blutflecken 48.
Rüdorff (F.), Darstellung des festen Phosphorwasserstoffs 1008.
Saintpierre (C.), Bildung v. Trithionsäure durch freiwillige Reduction von schwefligsaurem Kali 291.
Salet (G.), Formel des flüssigen Chlorcyans 46.
Salvetat, über Lecroix' Schmelsfarbe für Porcellan- und Glasmalerei 688.
Saytzeff (A.), eine neue Reihe organischer Schwefelverbindungen 954.
Schaller, Carminsäure 30.
Schapmann (E. J.), Nachweis des Antimons durch die Löthrohrprobe 591.
Schapringer (S.), Prüfung auf Schellack 526.
Scheerer (Th.), endgültige Entscheidung in dem Streite über die chemische Zusammensetzung der Kieselsäure 718.
Scheibler (C.), die Klärung d. Zuckerlösungen behufs ihrer Untersuchung mit dem Polarisationsinstrument 718.
Schepper (Yssel de), das Xylylsulphhydrat 159.
Schepper (H. Yssel de) u. Beilstein (F.), die Umwandlung des Xylols in Toluylsäure und Terephtalsäure 246.
Schiff (Hugo), über einige Siliciumverbindungen 129; feine Zertheilung des Phosphors 174.
Schiff (H.) und Bechi (E.), über die Borsäure-Aether 24; über den Borsäure-Aether 268.
Schlumberger (E.), Reaction der Borsäure auf Curcumin 964.
Schmid, reines Monochlorbenzol 31.
Schmid (Werner), Zersetzung des Iodbleis durch Licht 606; Einwirkung von Mangansuperoxyd auf Kupferlösungen 927.
Schmidt (C.), das salinische Schwefelwasser zu Stolypin im südlichen Russland 719.
Schmidt (E.), Einwirkung der atmosphärischen Luft auf ein Gemenge von Phenyloxydhydrat und Ammoniak 336; über den Okenit, Arragonit und Psilomelan 719.
Schmidt (Gustav), über Atomwärme 513.
Schnauss (J.), Darstellung von Zauberphetographien 719.
Schneider (R.), über natürliches und künstliches Kupferwismutherz 521; zur Kenntniss der Zinnselenide 529: eine neue Verbindung von Schwefelquecksilber mit Schwefelkalium 572; über das Selenbromür 1003.
Schönaich-Carolath (Prinz zu), ein Beitrag zur Theorie des Portland-Cäments 1062.
Schönbein (Fr.), Einfluss des Wassers auf die chemische Wirksamkeit des Ozons 46; Cyanin, das empfindlichste Reagens auf Säure und alkalische Basen 495.
Schorlemmer (Carl), zur Kenntniss der Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_n H_{2n+2}$ 67; einige n. Kohlenwasser-

stoffe 464; Benzolkohlenwasserstoffe im canadischen Steinöle 719; eine neue Reihe von Kohlenwasserstoffen 811.
Schrauf (A.), zur Ermittelung des Refractionsäquivalents der Grundstoffe 719.
Schröder van der Kolk, Studien üb. Gase 1104.
Schuchardt (B.), die Schädlichkeit des Nitroglycerins 496.
Schützenberger und Lippmann, Wirkung von essigsaurem Chlor auf Aethylen 141.
Schwarz (H.), über directe Glaspositive 523.
Schwarzenberg (P.), über die Verbrauchszunahme des Natronsalpeters 719.
Sedillot, die Superiorität des Chloroforms als anästhetisches Mittel 719.
Sestini (F.), Chlorderivate des Santonins 844.
Sidot, Krystallisation einiger Schwefelmetalle 719; die Eigenschaften der hexagonalen Zinkblende 1055.
Simpson (Maxwell), über die Tricarballylsäure 219; Einwirkung von Chloriod auf organische Substanzen 238.
Söchting (E.), chemische Zusammensetzung des Magneteisens aus dem Pfitschthale in Tyrol 240.
Sokoloff (N.), über Mononitrochlorbenzole und ihre Reductionsproducte 1089.
Sommaruga (Erwin v.), die Aequivalente von Kobalt und Nickel 1009.
Sonstadt (Ed.), neues Reagens zur Trennung von Calcium und Magnesium 110.
Soret (J.L.), Dichtigkeit des Ozons 33.
Souchay (Aug.), Bestimmung des Bleis als Schwefelblei 47.
Spiller (J.), Bemerkungen über einige neue Verbindungen des Pyroxylins 45; Bestimmung von Phosphor im Stahl u. Eisen 732.
Spirgatis (H.), über das Turpethin 744.
Splitgerber (E.), über die Färbung des Glases 719.
Stahlschmidt (C.), Reductionsversuche mit Zink 982.
Stalmann, Corrosion des Bleies in Wasser 831.
Stammer (C.), das Dubrunfaut'sche Verfahren der Zuckergewinnung aus Melasse mittels Baryt 527; Entgypsen der Knochenkohle 543.
Stein (W.), zur Kenntniss von Morindin und Morindon 357.
Stenhouse (John), über den Styphninsäure- und Oxypikrinsäureäther 680.
Stewart, das spec. Gewicht des Queksilbers 1104.
Stinde (Jul.), Darstellung grosser Salpeterkrystalle 719; Bereitung von sog. chromsaurem Kupfer 990.
Stodart (W. W.), über ein käufliches Chinasulphat 719.
Stolba (Fr.), Beiträge zur Kenntniss des Kieselfluorbaryums 36; Scheidung der Magnesia von Kali und Natron 47; maassanalytische Bestimmung der Kieselerde 189; Bestimmung der Dichte einer Reihe löslicher Salze 719; Darstellung von Sauerstoff aus Chlorkalk 750.
Struve (H.), Analyse verschiedener antiker Bronze und Eisen aus der Abakan- und Jenissei-Steppe in Sibirien 719.
Süssenguth (Otto), über die Leinölsäure 495.
Sulleron und Urbain, neue Prüfungsmethode von Mineralölen 719.
Sy und Wagner, platinplattirte Kupferschalen 815.
Terreil (Aug.), Nachweis von Spuren Chroms im Eisen und Stahl 48; die Trennung von Nickel und Kobalt und die Trennung des Mangan von Nickel und Kobalt 149; krystallisirtes Antimonoxyd u. dessen Verbindungen 268; Analyse des Felsens der neu entstandenen Insel Santorin 608; Zusammensetzung des Wassers des rothen Meeres, der umliegenden Quellen und des Jordans 720.
Tessié du Mothay und Maréchal (Ch. R.), Verfahren, auf chem. Wege matte Gravirungen auf Glas zu erzeugen 752.
Thompson (L.), Verwitterung oder Oxydation von Stein- und Braunkohle beim Lagern an der Luft 720.
Tilden (William A.), die Superiodide organischer Basen 653.
Tissandier (Gaston), über einen neuen gelben Farbstoff 862.
Tollens (B.), Einwirkung von Natrium auf Aethylidenchlorür 266.
Toussaint (H.), Verhalten der Chlorsäure und ihre Analyse 249.
Truchot (P.), Verbindungen des salzsauren Glycids mit den Chlorüren der Säureradicale und mit Säureanhydriten 153; Oxydation zweiatomiger Alkoholradicale durch übermangansaures Kali 926; Verbindungen des salzsauren Glycids mit Chlorüren der Säureradicale und mit Säureanhydriten 975.

Wanklyn (A.), neue Methode zur Darstellung metallhaltiger organischer Verbindungen 765; die Lehre von den gesättigten Molekülen 1104.

Wanklyn (J. G.), Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumäthyl 494.

Wanklyn (J. H) u. Chapman (E. T.), über Magnesium 846.

Warren (C. M.), über flüchtige Kohlenwasserstoffe 334; eine neue Methode der Schwefelbestimmung in organischen Körpern durch Verbrennung mit Sauerstoff und Bleisuperoxyd 381.

Wartha (V.), Zusammensetzung des Wiserins 590.

Watts (John), über den Phosphorsäuregehalt in Phosphorsäurelösungen von verschiedenem spec. Gewicht 720.

Weber (Rud.), über den Process der Schwefelsäurebildung 362; Einwirkung des Chloriods auf Schwefelkohlenstoff und die dabei entstehenden Producte 980.

Wedding (H.), der Phosphor beim Bessemern, Vorschlag zu einer Abänderung des Bessemergefässes, um phosphorhaltiges Roheisen verarbeiten zu können 720.

Weisbach (A.), über den Kupferwismuthglanz 1104.

Weith (W.), Einwirkung von Natrium auf Nitroprussidnatrium 385.

Werigo (A.), Einwirkung von Natriumamalgam auf die Homologen des Nitrotoluols 287.

Wetherill (Ch. M.), Krystallisation des Schwefels 479; über die krystallinische Natur des Glases 720.

Weyl (W.), Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl 271.

Wheeler (Gilbert), neue Methode, den Stickstoff in organischen und unorganischen Körpern zugleich mit Kohlenstoff und Wasserstoff zu bestimmen 138.

Wiedemann (G.), der Magnetismus der Salze der magnetischen Metalle 720.

Wicke (C.), Zersetzung unterchlorigsaurer Salze durch die Superoxyde des Nickels und Kobalts 720.

Wicke (Herm.), über das Corydalin 241.

Wilde (P. de), Einwirkung von Wasserstoff auf Acetylen unter Einfluss von Platinschwarz 847.

Williams (C. Greville), Untersuchung der in dem flüchtigsten Theile des Steinkohlentheeröls enthaltenen Kohlenwasserstoffe 293.

Winkler (A.), über Portland-Cäment 507.

Winkler (Cl.), colorimetrische Bestim-

mung von Kobalt und Nickel 603; über Sauerstoffdarstellung 843; Verfahren zur Reinigung des Graphits 846; über Indiumgewinnung 893.
Wischin (G.), über äthylschweflige Säure 913.
Wislicenus (J.), über Mercaptoglykol- und Sulphidiglykolsäure 199.
Wittstein (C.), Wassergehalt des Goldoxydhydrats 223; Ursache d. Gewichtsabnahme beim Glühen der Platintiegel 79.
Wittwer (W. C.), Einwirkg. des Lichts auf Chlorwasser 720.
Wöhler (F), Bildung von salpetriger Säure aus Ammoniak 63; ein neues Mineral von Borneo 620.
Wolf (W.) und Knop (W.), über die stickstoffhaltigen Nahrungsmittel der Pflanzen 774.
Wolfskron (Max von), die Mohr'sche Kupfertitrirung 255.
Wright (Ch. R.), Beitrag zur Kenntniss der Einwirkung des Sonnenlichts auf empfindliche photographische Papiere 1104.
Wurtz (Ad.), Synthese des Thionylchlorürs 573 u. 846.
Wurtz (Henry), über Natriumamalgam und seine Verwendung zu technischen Zwecken 720.
Wurtz (Ad.) s. Deville (St.-Cl.).
Wyrouboff (G.), über das Färbende im Flussspathe 919.
Young (J. Wallace), Darstellung von Alizarin in kleinem Maassstabe 912.
Zaliwsky-Mikorski, der Schwefel geschmeidig u. widerstandsfähig gegen die meisten chem. Agentien, Firniss aus Schwefel und Schwefelkohlenstoff 720.
Zeise (H.), Ausbeute an ätherischem Oel aus verschiedenen Droguen 574.
Zinin (N.), Beobachtungen über Benzoin 1083.
Zinken (C.), ein neues Salz von Leopoldshall bei Stassfurth 223.
Zoch (J. B.), Einiges zur Kenntniss der chemischen Harmonika 720.
Zwenger, Kenntniss der Melilotsäure 79.

LEIPZIG
DRUCK VON GIESECKE & DEVRIENT.